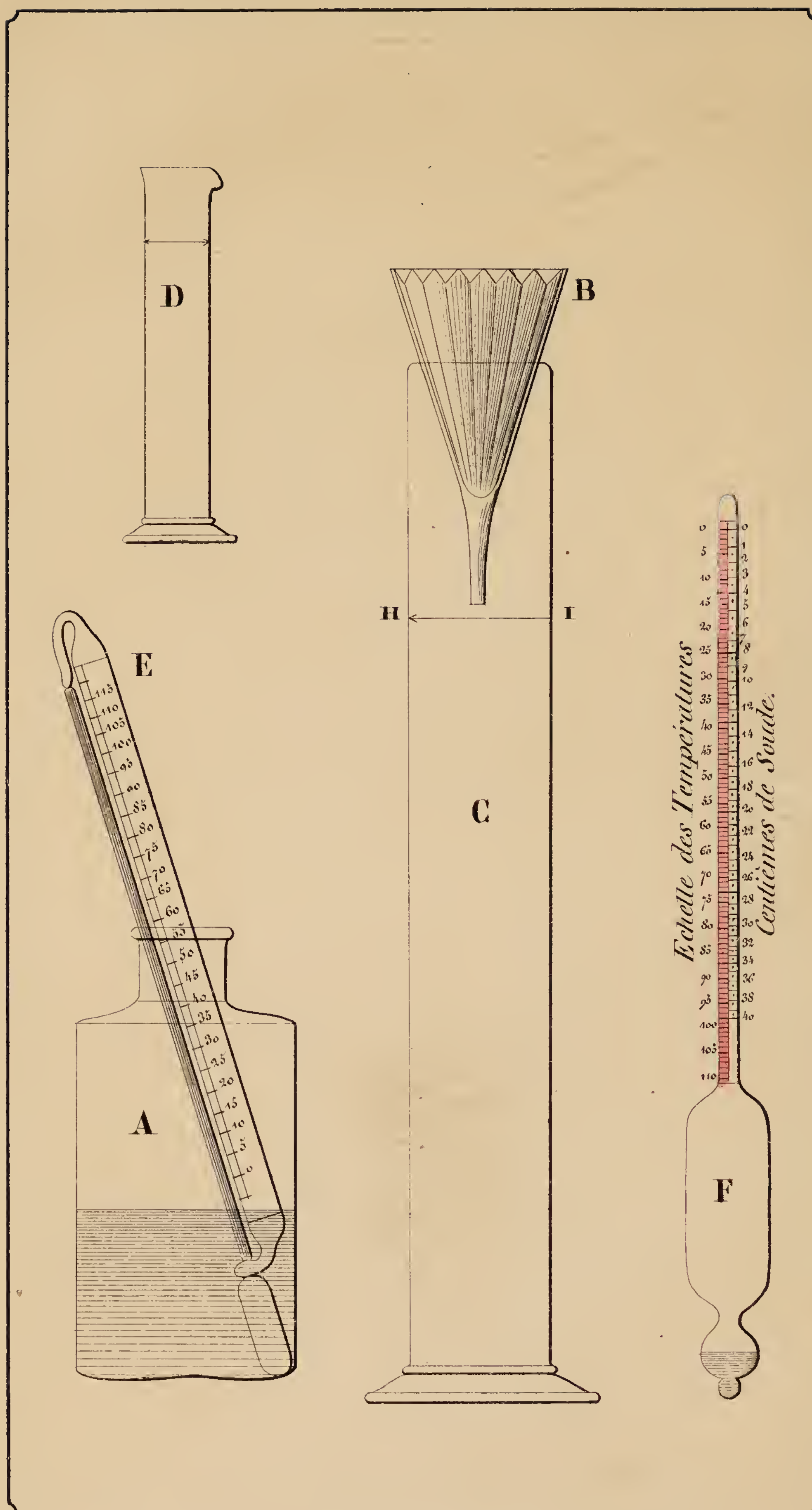
DES POTASSES.

NATROMÈTRE AVEC SES ACCESSOIRES.



DES POTASSES.

MOYEN FACILE ET COMMERCIAL

DE RECONNAITRE LA QUANTITÉ DE SOUDE QU'ELLES CONTIENNENT

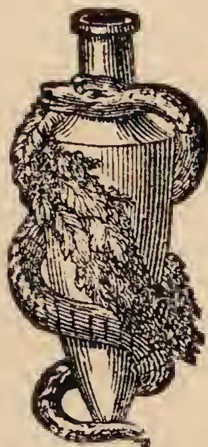
A L'AIDE

DU NATROMÈTRE.

Par M. Ed. Pesier,

Pharmacien-Chimiste, lauréat des concours de toxicologie et de l'école pratique de Paris, bachelier ès-sciences, membre titulaire de la Société d'agriculture, sciences et arts de l'arrondissement de Valenciennes, et correspondant de la société de pharmacie de Paris.

Extrait des Mémoires de la Société d'agriculture de Valenciennes.



VALENCIENNES,

IMPRIMERIE DE A. PRIGNET, RUE DE MONS, 9.

1845.



DES POTASSES.

On sait depuis long-temps que les potasses du commerce sont souvent mélangées de soude, qu'elles en sont même parfois exclusivement formées. J'ai démontré récemment, par un grand nombre d'analyses faites en commun avec MM. Evrard et Feneulle, que toutes en contiennent normalement dans des proportions qui varient entre 6 millièmes et 4 ou 5 centièmes. Les potasses de betteraves, par exception, en renferment jusqu'à 14 p. %. Ce mélange est un fait fâcheux dont se préoccupent vivement les fabricants de produits chimiques, de savon mou, et la plupart des industriels qui font un emploi journalier des potasses. Que la soude s'y trouve naturellement ou par fraude ; dès qu'elle est en proportion notable, elle leur occasionne des difficultés et des pertes dont ils sont impuissants à se préser-

ver, parce qu'ils n'ont pas à leur disposition de moyen pour la reconnaître. Les chimistes eux-mêmes sont forcés, pour la découvrir, d'avoir recours à des procédés fort longs et fort minutieux. Plusieurs d'entre eux ont cherché à venir en aide à la science et aux arts ; j'ai aussi apporté dans la question le tribut de mes efforts.

Le 29 juin 1844, j'ai présenté à l'école de pharmacie de Paris un travail ayant pour titre : *Recherches sur les potasses du commerce*. Ce mémoire, dont M. Bussy a rendu sommairement compte dans le journal de pharmacie et de chimie, était terminé par l'indication d'un procédé propre à résoudre le problème. Depuis lors, des expériences multipliées m'ont conduit à rendre la marche que j'ai tracée plus simple et beaucoup plus rapide. L'intérêt que la science et l'industrie attachent également à ce sujet, mis deux fois au concours par la Société de pharmacie, m'autorise à vous soumettre un extrait de mon opuscule avec les modifications que je suis parvenu à y introduire. J'espère que sa publication sera de quelque utilité sur les lieux de production des potasses de betteraves, dans un pays où la consommation est abondante, où l'industrie des savons mous a pris une extension considérable.

§ I. — DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE POTASSES.

Sous le nom de potasse, la chimie désigne l'*oxyde* de *potassium* pur. La même dénomination, dans le commerce, s'applique à un produit complexe, essentiellement formé d'oxyde de potassium uni à divers acides, principalement à l'acide carbonique.

On sait que la combustion des plantes à l'air donne pour résidu des cendres dont les propriétés alcalines sont mises à profit tous les jours dans l'économie domestique. En traitant ces cen-

dres par l'eau, évaporant à sec la lessive qui en provient, on obtient au fond du vase un dépôt, *salin*, qui, chauffé au rouge' est la *potasse*. De là l'origine du mot *pott-asche* (cendre ou résidu du pot).

L'utilité de la potasse dans les arts est trop connue pour qu'il soit nécessaire de démontrer son importance. Elle fait la base du savon mou ; elle est indispensable au salpêtrier, au fabricant d'alun ; elle entre dans la constitution du verre ; elle sert à la préparation du bleu de Prusse, dans la teinture, en pharmacie, dans le laboratoire du chimiste ; enfin c'est elle qui agit dans l'opération de la lessive, et dans l'écobuage en agriculture.

La plupart de ces nombreux emplois étaient déjà connus des anciens. Tous les historiens sont d'accord pour nous apprendre que les Egyptiens fabriquaient de temps immémorial des objets de verrerie incolores ou colorés. Le *borith*, dont il est parlé dans l'Ecriture pour nettoyer les étoffes, dont on se servait en Egypte comme fondant dans le traitement des minerais, est, selon M. Hœfer, ou la cendre elle même, ou le sel végétal qu'on en retire.

Par le mot de νιτρον (*nitrum*), les Grecs et les Romains entendaient aussi notre potasse ; la même désignation était cependant affectée quelquefois au nitre (salpêtre), quelquefois à la soude (*natron*). C'est qu'à une époque aussi reculée, bien qu'on sût distinguer les propriétés différentes des matières salines, on confondait souvent sous le même nom des substances de nature bien diverse ; sel (*sal*) embrassait tous les corps d'aspect presque semblable.

Les auteurs arabes appelaient aussi indistinctement *alcali* (al-kali) la potasse ou la soude. Ce n'est que vers 1745 que

l'on parvint à discerner ces corps l'un de l'autre. Le premier fut considéré comme l'*alcali végétal*, le second comme l'*alcali minéral*, en fondant improprement ces dénominations sur une origine qu'on croyait exclusive (1).

On trouve aujourd'hui dans le commerce différentes espèces de potasses, qu'on distingue entre elles par les noms des pays où elles ont été fabriquées. Les principales sont celles dites d'Amérique, de Russie, de Pologne, de Toscane, des Vosges, etc.

La *potasse d'Amérique* se présente en masses compactes, dures, conservant la forme des vases dans lesquels elle a été fondue. Elle offre dans sa cassure assez de netteté et des couleurs variables depuis le blanc le plus pur jusqu'aux nuances les plus foncées. Elle est tantôt rose, rougeâtre, violacée ; tantôt blanche, grise, verdâtre ou noirâtre. En général, la teinte devient de plus en plus prononcée à mesure que l'on approche de la partie inférieure du culot. C'est que là il s'est déposé plus de matières insolubles étrangères auxquelles la coloration est souvent due. La potasse d'Amérique ne diffère pas seulement des autres espèces par son aspect, elle s'en distingue aussi par sa causticité. On la divise ordinairement en trois sortes, suivant le degré alcalimétrique qu'elle possède. La troisième sorte est souvent souffrée.

Il nous vient aussi d'Amérique une autre espèce de potasse appelée *perlasse* (*pearl-asches*, cendres perlées), et qui n'est point du tout caustique. Elle est en morceaux perlés très-

---

(1) On sait maintenant que la soude existe dans les plantes marines, que la potasse fait partie intégrante de plusieurs minéraux abondants à la surface du globe, tels que le feldspath orthose, la chlorite, l'argile, etc.

blancs, quelquefois faiblement azurés. On la classe en trois qualités, d'après le degré qu'elle donne à l'alcalimètre.

Les *potasses de Russie* ou *de Casan* sont en fragments irréguliers, friables, légers, d'un blanc bleuâtre. Celles *de Pologne* ou *de Podchinski*, aussi désignées sous le nom de *potasses de paille*, parce que les cendres de sarrazin servent à leur production, sont en morceaux de même couleur, plus durs, plus compactes, et s'estiment comme les autres par leur richesse en alcali titrant.

La *potasse de Toscane* se rencontre en petites granulations inégales ou en poudre assez fine. Il en est de plusieurs nuances, de blanche, de bleuâtre, de grise, de violette, et qui possèdent toutes de bonnes qualités.

Nous ne ferons que citer les *cassoudes*, les potasses *de Finlande, d'Illyrie, d'Odessa*, *des Vosges*, *de mélasse*, les *cendres gravelées*, les *védasses*, qui se rencontrent plus rarement dans le commerce et qui y trouvent chacune les débouchés que mérite leur nature particulière.

§ II. — EXTRACTION DES POTASSES.

Toutes ces diverses espèces s'obtiennent par des procédés presque identiques.

Généralement on pratique, au sein des forêts, une grande fosse dans laquelle on rassemble les plantes et les arbres que l'on veut brûler ; on met le feu au tas et on alimente le foyer au fur et à mesure du besoin, en veillant à ce que l'incinération soit complète dans toutes les parties. Lorsqu'on a produit une assez grande provision de cendres, on leur fait subir trois lavages

successifs, d'après les principes sur lesquels repose le lessivage des matériaux salpêtrés. La première lessive est assez riche, elle est mise à évaporer; la deuxième est plus faible, on l'enrichit de matières salines en la faisant passer sur des cendres neuves; la troisième encore moins chargée passe sur les cendres qui ont déjà été soumises à un premier traitement et achève d'acquérir la densité voulue en filtrant sur des matières neuves. En se servant d'eau chaude, on entraîne les sels avec facilité, et après ces trois lavages la cendre est presque complètement dépouillée de ses parties solubles.

A mesure qu'on obtient des lessives assez concentrées (ordinairement à 15), on les fait évaporer dans des chaudières de tôle jusqu'à consistance de miel. A ce point on les transvase dans une chaudière de fonte et on les chauffe jusqu'à dessiccation parfaite. Le produit ainsi obtenu est ce que l'on nomme le *salin*. Il se compose de toutes les substances solubles que les cendres contiennent. Il ne diffère de la potasse que par une plus forte proportion d'eau et par sa coloration brune, d'intensité variable suivant le degré de chaleur auquel il a été soumis. Pour lui donner l'aspect ordinaire de la potasse, on lui fait subir une nouvelle calcination dans des fours à réverbère : il perd par là 10 à 20 p. °/o.

Le mode suivi en Suède et dans quelques parties de la Pologne est distinct du précédent, en ce qu'au lieu d'extraire l'alcali par lessivage, on l'obtient en déterminant la fusion des cendres avec la chaux dans un foyer ardent. Tout porte à faire croire que le produit ainsi fabriqué est celui qui a cours dans le commerce sous le nom de *Cashup, Cassottes* ou *Cassoudes*, et que les blanchisseurs de batistes des environs de Valenciennes employaient il y a quelques années de préférence à tout autre alcali.

Le nom de *cendres gravelées* était originairement affecté au produit de la combustion des lies de vin desséchées; mais actuellement il s'applique à une matière alcaline, à la préparation de laquelle on fait concourir les marcs de raisins, les pépins, les sarments de vigne, etc. On comprendra sans peine le tort de cette substitution, en se rappelant que la lie est presqu'entièrement composée de tartre (bi-tartrate de potasse), qui, comme tous les sels à acides organiques, ne peut produire par sa décomposition au feu rien autre que du carbonate.

La qualité du résidu est bien différente si on mêle à ces lies des parties de végétaux, à plus forte raison si on y ajoute du sable ou de la brique. Aussi le consommateur qui, par tradition, use des cendres gravelées, croyant employer la potasse la plus pure, manque complètement son but en s'adressant à la plus mauvaise de toutes. La sophistication, en général, s'explique par l'appât d'un lucre illicite; mais celle des cendres gravelées est forcée; la valeur du bi-tartrate qu'on peut extraire des lies est plus grande que celle de la potasse qu'elles fournissent.

Fabrication de la potasse de mélasse. — Il est une fabrication de potasse dont l'origine est toute moderne: c'est celle qui se pratique avec les mélasses provenant des sucreries indigènes. On doit à M. Dubrunfaut la première idée de cette application en grand, idée qui fut primitivement réalisée à Douai et à Valenciennes.

Au moment où les développements qu'avait pris la fabrication du sucre de betterave étaient arrivés à leur apogée, à l'abri d'un droit protecteur, plusieurs usines avaient été créées pour utiliser les mélasses qui sont impropres, à cause de leur saveur désagréable, à se substituer à celles de canne. Ces usines transformaient la matière sucrée en alcool, et le résidu de la distilla-

tion, d'odeur infecte, était un produit dont le fabricant ne se débarrassait souvent qu'avec peine.

M. Dubrunfaut reconnut que 100 kilogr. de mélasse, après l'extraction de l'alcool, pouvaient donner en outre 10 à 12 kilogr. d'un salin très-riche en alcali; il prit un brevet pour s'assurer la propriété de cette découverte. L'alcalinité ordinaire des mélasses s'opposerait à la fermentation; pour en retirer l'alcool avec profit, il est malheureusement nécessaire d'y ajouter une quantité variable d'acide sulfurique (1/2 à 1 1/2 p. 100), dont la présence diminue le degré alcalimétrique du salin qu'elles fournissent.

Le mode de fabrication que l'on suit généralement est celui ci:

On neutralise d'abord les résidus de la distillation, *les vinasses*, par la chaux, ou en les mettant en contact avec les boues de potasse, de manière à compléter l'épuisement de ces dernières et à enrichir les liqueurs. On les évapore ensuite à feu nu jusqu'en consistance de sirop assez épais. La concentration terminée, on introduit le liquide dans un long four à réverbère, muni de portes latérales destinées à faciliter l'agitation de la matière et à retirer les produits fabriqués. La flamme du foyer, placé à l'une des extrémités, vient lécher continuellement la surface de la masse, qui bientôt entre en combustion en dégageant beaucoup de gaz inflammables. Lorsque ce dégagement a cessé, on tire le salin, qui est noir, charbonneux et peu sulfuré. Si on continue la calcination jusqu'à parfaite incinération, on obtient plus de sulfures, et le lessivage est rendu plus difficile en raison de la dureté de la matière, qui exige alors un broyage préalable. On comprend, du reste, que, suivant les débouchés

de l'exploitation, il peut être avantageux de s'arrêter à la carbonisation, aussi bien que d'opérer une calcination complète.

Dans le nord de la France, où l'emploi le plus naturel serait dans l'atelier du savonnier, on est obligé d'avoir recours à une purification, parce que, indépendamment de la soude, les salins de vinasses contiennent beaucoup plus de chlorure que les potasses ordinaires du commerce. Dans l'établissement de MM. Hamoir, Semal et Cie, on prépare le produit charbonneux, on le lave par les moyens connus, et les lessives à 15° aréom., après avoir été caustifiées, sont évaporées jusqu'à 40°. A cette densité, tout le sulfate tombe pendant l'ébullition, le chlorure de potassium se dépose par le refroidissement de la liqueur, et celle-ci sert ensuite à la préparation du savon mou.

Lorsqu'après la séparation du sulfate et du chlorure, sans caustification préalable, on amène les lessives à marquer 47° à l'aréomètre, elles laissent déposer à froid de volumineux cristaux bien déterminés; ce sont des prismes obliques rectangulaires que M. Dubrunfaut a reconnus formés de

1 atome de carbonate de potasse,
1 — de carbonate de soude,
12 — d'eau.

Ce carbonate double peut être décomposé par la concentration des lessives; la soude se dépose et la potasse reste dans les liqueurs. Quoique la séparation des deux alcalis ne se fasse pas rigoureusement en fabrique, elle permet de retirer des mélasses un salin plus propre à la savonnerie que les potasses exotiques, en ce sens qu'il est privé de sulfate et de chlorure sans contenir plus de soude qu'elles.

Fabrication de la potasse par le sulfate. — Il ne sera peut-

être pas hors de propos de mentionner ici les résultats obtenus dans un travail industriel que j'ai suivi pendant plusieurs mois, relativement à la fabrication du carbonate de potasse, par son sulfate. Sans tenir compte de la question économique, dont l'appréciation est subordonnée à la valeur momentanée de chacun des sels de potasse, je tiens à citer un fait que quelques chimistes ont révoqué en doute : c'est la possibilité d'appliquer à la fabrication de la potasse les procédés proposés par Leblanc pour la préparation de la soude artificielle (1). Ces essais ont acquis de l'importance par la récente découverte de M. Balard. Les procédés aussi simples qu'ingénieux à l'aide desquels ce savant est parvenu à extraire le sulfate de potasse des eaux-mères des salines, livrent à l'industrie nationale une source inépuisable de potasse, dès que la transformation du sulfate est reconnue avantageusement praticable.

En employant du sulfate de potasse contenant 10 pour 100 de matières étrangères, la craie du pays et la houille, ou le coke dans des proportions convenables, j'ai fait préparer une matière dont le titre brut était de 32,5 et 31° après désulfuration par le chlorate de potasse.

Ce rendement est certes très-satisfaisant, puisque la soude brute ne marque que 31 à 33°, et le pouvoir de saturation de cet alcali est bien plus considérable.

§ III. — COMPOSITION DES POTASSES.

Rendement des végétaux en cendres et en potasse. — On

---

(1) M. Dumas m'a appris que dans les Vosges les maîtres de verrerie utilisaient ainsi le sulfate extrait de leurs salins.

voit par la rapide description qui précède que les potasses se retirent presque exclusivement des cendres des végétaux ; il est donc indispensable, aux points de vue scientifique et industriel, de connaître le rendement des végétaux en cendres et celui de celles-ci en potasse.

Les différentes espèces végétales, les différents bois ne sont pas tous susceptibles de fournir un alcali aussi abondant et aussi pur. Les anciens n'employaient pas indifféremment toute sorte de cendres; ils choisissaient de préférence celles du chêne, du coudrier, des roseaux, de la vigne, de la fougère. Cette considération, peu importante dans les pays riches en forêts, acquiert un haut degré d'intérêt dans les contrées peu boisées, où il importe de ne brûler que les plantes et les bois impropres à tout autre usage. On comprendra mieux l'utilité de cette étude si on se reporte par la pensée à l'époque du blocus continental, alors que la France, livrée à ses propres ressources, devait trouver dans son sein la potasse nécessaire pour suffire à une immense fabrication de salpêtre. C'est presque la nécessité du moment qui mit les premiers expérimentateurs à la recherche des plantes les plus convenables à la production du salin. L'attention une fois appelée sur ce point, bien des chimistes s'occupèrent du même sujet et fournirent au pays le fruit de leurs travaux.

Je ne produirai point ici les résultats qu'ils ont obtenus, je ne ferai que les signaler en indiquant leurs sources.

La régie des poudres et salpêtres a publié des chiffres dont *Kirwan* dit de se méfier (1), parce qu'on n'a pas distingué le sulfate de l'alcali, ce qui était inutile du reste dans l'application à l'art du salpètrier, mais ce qui devient d'une grande importance

(1) Annales de chimie, t. 18.

lorsqu'on a en vue la production de la potasse. Il prétend que ses expériences n'ont pas le même défaut.

L'ingénieur Pertuis s'est aussi livré à de fort nombreux essais, dont il n'est malheureusement pas possible de retirer toute l'utilité que l'expérimentateur s'en promettait. Admettant, à tort, que la quantité de salin doit être proportionnelle à celle des cendres, Pertuis s'est contenté de brûler des plantes sans lessiver le produit de leur combustion, en sorte que de ses soixante incinérations on n'en peut citer que huit avec profit, parce que ce sont les seules dans lesquelles il ait dosé les sels solubles (1). La tendance du travail de Pertuis était de démontrer un fait antérieurement connu : que les plantes herbacées fournissent plus de cendres que les plantes ligneuses, et qu'elles doivent d'autant mieux servir à la fabrication du salin que la récolte en est plus facile, moins dispendieuse. Sous ce dernier rapport, son Mémoire a rendu de véritables services.

L'instruction détaillée que Vauquelin et Trusson publièrent dans le même temps (2), pour propager dans les campagnes la fabrication des salins par les plantes vulgaires, vint aussi aider à prouver que la France pouvait substituer facilement des produits indigènes à ceux que lui procurait l'étranger.

M. Guillery, de Bruxelles, a eu l'occasion de faire constater dans les Vosges le rendement en salin de quelques cendres (3). M. D'Arcet a déterminé le degré alcalimétrique de plusieurs autres (4).

---

(1) Annales de chimie, t. 19.
(2) Annales de chimie, t. 19.
(3) Traité de chimie de Guillery.
(4) Annales de chimie, t 79

En 1810 Mathieu de Dombasle a essayé trente-deux espèces de plantes. Son Mémoire est d'autant plus intéressant, qu'il a appliqué la méthode de Descroizilles à l'appréciation de ses salins (1). Il est à remarquer que son travail, adressé à la Société d'Encouragement, a été fait en vue de découvrir pour l'industrie, une source nouvelle de potasse, et c'est à la betterave que Mathieu de Dombasle s'était attaché. De 400 kilog. de cendres de feuilles de betterave, il a obtenu 180 kilogr. de potasse calcinée. Selon M. D'Arcet cette potasse est aussi riche que les plus belles et les meilleures du commerce. Vauquelin, en vérifiant ces données, a trouvé que les cendres brutes marquaient 34° alcalimétriques et contenaient 40 1/2 pour 100 d'alcali ; la potasse purifiée qu'on en retira renfermait 0,77 de carbonate de potasse pur et sec.

Plusieurs publications ont aussi été faites sur le parti avantageux que l'on peut retirer de l'incinération des fanes de pommes de terre ; on a surtout annoncé qu'on obtenait, par leur emploi, des produits considérables. On est allé, dit M. Payen, jusqu'à conseiller de cultiver le *solanum tuberosum* seulement pour en extraire la potasse. Vauquelin a reconnu que les avantages que l'on avait signalés n'étaient pas constants, qu'ils étaient principalement subordonnés à la saison et à la nature du sol.

En 1820 M. Dartigues a fait, à la Société d'Encouragement, un rapport sur la culture des plantes potassifères. Il a étudié d'une manière toute spéciale celles qui peuvent être le plus productives, et a fourni un long tableau qu'on pourra consulter avec fruit pour savoir, aux différentes phases de la végétation, le rendement des plantes vulgaires en cendres et en salin, ainsi que le degré alcalimétrique (2).

---

(1) Journal de pharmacie, t. III.

(2) Bulletin de la Société d'Encouragement.

Domenico Blenghini a recherché quel était le produit en salin du raisin.

Enfin récemment Angelo Abbene, en réponse à une question mise au concours par l'Académie de Turin, a fait, sur les moyens d'augmenter la production de la potasse dans le Piémont, un volumineux travail qui ne reproduit que les idées et les opérations de Pertuis, de Vauquelin et de Trusson en 1793. C'est ainsi qu'en juge M. Girardin dans le compte-rendu qu'il a imprimé dans le tome XXV du *Journal de Pharmacie*. Abbene recommande particulièrement le sarrazin, le lilas, le tournesol, la topinambour. Nous avons déjà fait savoir que le sarrazin était presque le seul végétal producteur des potasses de *Podchinski*. Le sarrazin, très cultivé en Basse-Normandie et en Bretagne, est aussi utilisé, dans ces provinces, à la fabrication de la potasse. Après la récolte, les fabricants de salin parcourent les campagnes et vont acheter aux cultivateurs les cendres qu'ils ont préparées sur leurs terres. C'est ce qui se pratique dans les départements du Nord pour les cendres d'œillettes et de colza. Le salin d'Iwuy (près Cambrai), dont la composition indiquée plus bas a été déterminée par M. Feneulle, est un produit préparé avec les cendres de ces deux plantes oléagineuses.

Les auteurs dont on vient de citer les noms ont fait connaître les rendements en cendres et en potasse, tels que les donne l'exploitation en grand. MM. de Saussure (1), Berthier (2), Boussingault (3), ont établi les chiffres que des expériences de labo-

(1) Saussure, *Recherches chimiques sur la végétation*, 1801.

(2) Annales de physique et de chimie, t. XXXII, et Essais par la voie sèche, t. I.

(3) Economie rurale.

ratoire leur ont fournis. Malheureusement les résultats de ces savants ne concordent pas entre eux ; le degré différent de dessiccation des matières brulées, la difficulté de produire, dans certains cas, des incinérations parfaites, et surtout l'action si variable qu'exerce l'eau sur les cendres, suivant la quantité qu'on en emploie et sa température, sont des causes suffisantes d'erreur pour expliquer le manque de concordance que présentent les opérations de ces chimistes. Malgré de légères inexactitudes, il n'en ressort pas moins ces faits d'observation générale, déjà constatés par Bernard Palissy : que les diverses parties d'un même végétal ne fournisent pas les mêmes proportions de cendres. Les feuilles et l'écorce en donnent beaucoup plus que les branches, celles-ci plus que le tronc, l'aubier plus que le bois. Les arbustes et les plantes herbacées laissent un résidu plus abondant que les plantes ligneuses.

Ces conclusions trouvent une facile explication par la connaissance des lois de la physiologie végétale. Il est bien démontré maintenant que les plantes n'ont pas la faculté de former la matière inorganique ; elles la reçoivent du dehors, et ce n'est que dans le sol qu'elles peuvent la puiser (1). L'eau de végétation introduite dans la plante, par les spongioles des racines, y porte les sels que le terrain lui a cédés. Dans sa marche ascendante, la sève éprouve peu de modifications ; mais dans les organes

(1) Indépendamment des engrais, des amendements, on sait que les roches désagrégées qui constituent la terre végétale renferment tous les éléments qu'on retrouve dans les cendres. Pour ne parler que des alcalis fixes, ils ont été indiqués à dose sensible dans les feldspaths, les micas, les pierres calcaires, dans les argiles, etc. Une analyse complète que j'ai faite, par l'acide fluorhydrique, d'une argile-marne verdâtre, faisant partie des assises inférieures de la

supérieurs et extérieurs s'effectue le phénomène de la transpiration, la déperdition de l'eau Cette eau, en s'évaporant y laisse presque toutes les matières salines qu'elle tenait en solution Voilà qui explique leur proportion plus grande dans ces organes, dans les feuilles et dans l'écorce.

Une seconde considération rend compte de la quantité plus forte des cendres fournie par les plantes herbacées : c'est que celles-ci ont en général une végétation plus rapide, qu'elles ont par conséquent une plus grande force de succion ; en un mot, qu'elles absorbent et qu'elles évaporent davantage.

Puisque les plantes ne puisent que dans le sol les sels qu'on y trouve, que la constitution chimique de celui-ci est variable, il est logique de penser que le rendement et la nature des cendres ne sont pas les mêmes dans des terrains differents ; c'est ce que démontrent les analyses de MM. Berthier et de Saussure. Selon ce dernier, la qualité de l'engrais influe d'une manière encore plus prononcée. « Des plantes de même espèce venues sur du sable calcaire et sur du sable granitique, si elles ont été amendées avec le même fumier, contiennent des cendres semblables ;

---

grande formation de craie, m'a donné 0,04 de potasse avec les substances suivantes :

Eau	5,30
Carbonate de chaux	17,30
Acide silicique	47,60
Alumine	12,95
Protoxyde de fer	12,57
Potasse	4,05
Perte	0,23
	100,00

et les espèces différentes, bien que cultivées dans la même terre, ne renferment pas les principes de leur cendre dans le même rapport. » C'est que chaque plante s'empare des matières les plus favorables à sa végétation. On sait que la vigne, le tabac, s'assimilent de préférence les sels de potasse ; la bourrache, la pariétaire, se chargent de nitrate, et croissent avec plus de vigueur dans les terrains salpêtrés ; les graminées absorbent la silice ; les plantes maritimes ont besoin de chlorure de sodium pour que leur végétation soit vigoureuse, etc.

Ainsi, les quantités de cendres et de potasse varient dans des limites assez larges, suivant l'espèce botanique, suivant son état d'accroissement, suivant aussi les caractères du sol dans lequel elle a accompli sa vie végétative.

Composition des cendres. — On doit pressentir, par les réflexions qui précèdent, que la composition des cendres offrira des modifications non moins appréciables et dues aux mêmes influences. Tant de phénomènes complexes apportent des changements dans la nature des cendres, qu'on ne peut considérer que comme renseignements généraux les résultats que nous devons à des analystes aussi consciencieux qu'habiles, principalement à MM. Berthier, de Saussure, Boussingault.

Leurs nombreuses expériences démontrent au moins qu'elles sont formées des mêmes éléments unis dans des proportions différentes ; toutes elles renferment des sels solubles dans l'eau et des sels insolubles. Ceux-ci se composent des acides carbonique, phosphorique et silicique, de chaux, de magnésie, d'oxydes de fer et de manganèse. Les sels alcalins sont formés par la combinaison des acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, silicique, avec la potasse (oxide de potassium), et avec

la soude (oxide de sodium). Ces corps ne préexistent pas tous dans le tissu organisé. Les carbonates sont presque toujours produits par le fait même de l'incinération ; ils sont le résultat de la transformation des sels à acides organiques, ou de la décomposition des nitrates en présence du charbon. Les sels qu'une forte chaleur n'altère pas, tels que les chlorures, phosphates, etc., se retrouvent dans l'état où ils existaient dans la plante vivante.

Composition des potasses. — Quoi qu'il en soit de ces explications rationnelles, on doit retrouver, dans les potasses du commerce, les mêmes matières que l'analyse a signalées dans les sels solubles des cendres. Aussi les travaux de ces chimistes peuvent-ils fournir de bonnes indications. Cependant ils ne font pas connaître la composition des potasses, parce qu'un seul végétal ne concourt pas uniquement à leur production, qu'on y emploie les bois de plusieurs essences et que le terrain exerce aussi une influence bien marquée sur leur nature.

A l'exception de ce que nous a laissé Vauquelin, les ouvrages de chimie ne fournissent que peu de renseignements sur les quantités relatives de chacun des éléments constitutifs du produit qui nous occupe; encore ce qu'il appelle potasse réelle est-il considéré de nos jours comme un hydrate contenant, selon M. D'Arcet, 0,63 d'eau. Par respect pour les œuvres d'un aussi grand maître, je ne me permettrai pas de modifier ses chiffres, bien que cette opération eût été utile pour pouvoir établir une comparaison entre ses résultats et ceux que je vais communiquer.

Composition des potasses d'après Vauquelin.

NOMS DES POTASSES. — Quantité employée, 1152 parties.	Potasse réelle.	Sulfate de potas.	Muriate de potas.	Résidu insol.	Acide carb. et eau.
Potasse de Russie...	772	65	5	56	254
— d'Amérique..	857	154	20	2	119
— perlasse	754	80	4	6	308
— de Trèves...	720	165	44	24	199
— de Dantzick .	603	152	14	79	304
— des Vosges..	444	148	510	34	304 ?

Je suis heureux de pouvoir donner ici quelques documents inédits, puisés dans un rapport d'expertise que j'ai été appelé à faire avec M. Evrard, ingénieur civil, professeur de chimie, et M. Feneulle pharmacien, fabricant de sucre. Ce travail commun, qui a eu principalement pour but de nous faire connaître la proportion de soude contenue dans les potasses normales, dans celles que la cupidité n'a pas dénaturées, a été effectué sur des échantillons pris à des sources authentiques. J'indiquerai plus loin les procédés analytiques qui ont été suivis ; je me bornerai maintenant à faire observer que le degré alcalimétrique se rapporte à la potasse humide. La quantité d'eau, portée dans la deuxième colonne, est celle qu'une dessiccation complète enlève à 100 parties de potasse du commerce. Les proportions de résidu insoluble, d'oxides de potassium, de sodium, et d'acides, indiquées, correspondent à 100 parties de potasse complètement sèche. Les chiffres qui représentent la composition *moyenne* de toutes les variétés d'une même espèce n'ont pas été calculés, mais sont le résultat de l'analyse d'une liqueur formée de la réunion de toutes les autres. Il n'a pas été possible de déterminer la perte occasionnée par la calcination dans les potasses d'Amérique, parce que l'acide carbonique qu'elles absorbent pendant l'opération vient troubler les résultats. Nous n'avons

pas cru utile de doser les acides phosphorique et carbonique, ni la chaux *(Voir le tableau* A *ci-contre).*

Ce tableau montre une grande analogie de composition entre toutes les diverses espèces de potasses exotiques. Les proportions de leurs éléments ne varient que dans des limites assez étroites pour les produits d'un même ordre, de qualité supérieure. La soude (oxide de sodium) se rencontre dans toutes, en proportions du reste assez faibles, mais la présence de cette base dans les potasses n'en est pas moins démontrée et établie d'une manière irréfragable. La constatation de ce fait encore peu connu, est des plus importantes pour la question des falsifications, puisque jusqu'ici on aurait pu considérer comme entaché de fraude un produit naturel.

Descroizilles, M. Berthier, avaient depuis quelque temps indiqué la soude dans les cendres des végétaux; c'était dire que les potasses en retenaient; mais leurs résultats, sous ce rapport, étaient passés presqu'inaperçus. La présence de cette base dans les potasses normales est, du reste, chose fort compréhensible, quand on songe que la plupart des terrains doivent en contenir. Ne sait-on pas que les engrais portent avec eux sur la terre des quantités assez fortes de sel sodique (1)? Le feldspath albi-

---

(1) Les cendres de fumier de ferme contiennent en 100 parties, d'après M. Boussingault, potasse et soude, 7, 8. *Economie rurale,* t. II, page 333.

Les sels des excréments humains ont, d'après Berzélius, la composition suivante :

Carbonate de soude.............	29,4
Chlorure de sodium.............	23,5
Sulfate de soude...............	11,8
Phosphate ammoniaco-magnésien .	11,8
— de chaux...........	23,5

Tableau A.

NOMS DES MATIÈRES ANALYSÉES.	DEGRÉS alcalimétriques.	PERTE DE 100 parties de potasse à la calcination.	EN 100 PARTIES DE MATIÈRE SÈCHE. Résidu insoluble dans l'eau.	Oxide de potassium (potasse).	Oxide de sodium (soude).	Acide sulfurique.	Acide chlorhydrique.
Potasses obtenues par la calcination de mélasse de M. Feneulle....	56,25	» »	»	53,04	10,70	1,02	11,43
— d'une citerne de distillerie..	59,70	» »	»	50,82	13,58	1,37	9,61
— mélangée...........	60,00	» »	»	49,74	14,16	1,96	8,87
Salin d'Iwuy purifié	36,50	» »	»	48,33	11,48	7,44	16,54
Potasse de Toscane prise à Valenciennes.	54,60	6,60	0,55	61,64	1,86		
— — — (Valenciennes)..	56,20	10,80	0.54	63.72	1,70		
— — — (Paris)	58,00	7,04	0,96	62.98	1,57		
— — — (Lille).........	56,60	4,48	0,77	61,74	2,41		
MOYENNE.......	56,00	7,28	0,70	62.59	1,89	6,64	0,50
— Russie — (Valenciennes)..	49,50	9,84	1,00	62,37	1,44		
— — — (Paris)	56,50	» »	1.35	» »	» »		
— — — (Valenciennes)..	56,20	3,75	2,24	61,20	1,95		
— — — (Paris).........	52,70						
— — — (Paris).........	51,80	8,72	1,25	64,36	0,63		
— — — (Lille).........							
Podchinski (Paris).	49,40						
— — — (Paris).........	53,20	10,08	0.79	62,00	2,20		
MOYENNE.......	53,15	8,82	1,32	61,31	2,14	7,05	1,11
— d'Amérique — (Paris)...........	57,25	» »	1,53	64,07	2,23		
— — — (Valenciennes)..	56 50	» »	»	»	4,29		
— — — (Valenciennes)..	56,40	» »	9,38	59 47	2,96		
— — — (Paris)...... ..	61,5						
— — — (*id.*)...	50,2 53,9	» »	2,41	60,53	4,61		
— — — (*id.*)..........	50						
— — — (Lille, nº 1)....	55						
— — — — nº 2)....	56,2 53,3	» »	3,36	59.85	3,54		
— — — — nº 3)....	48,8						
— — — (Paris, 2e sorte).	59 »	» »	3 57	59,85	3,38		
— — — (*id.* — *Id*)..							
— MOYENNE.... ..	55,00	» »	3.35	59,84	3,43	7,04	3,98
— perlasse — (Paris).........	51,20	8.15	0,29	59,26	4,04		
— — — (*id*)	62,00	2,40	0,41	61,48	3,40		
— — — (*id*)	55,50	» »	0,32	65,92	0,91		
— — — (*id*)	52 20	» »	0,25	64,60	1,06		
— — — (*id*)	55 00	» »	0 31	64,15	1,37		
MOYENNE.......	54,40	4,56	0 46	62,05	1,42	6,91	1,87
— des Vosges prise à Paris.......	31,60	5,34	2,80	56,04	2,69	18,79	4,71

te (1), certaines variétes d'argile, les pierres calcaires (2), renferment aussi de la soude en proportion notable.

Il est donc facile de remonter à l'origine de la soude dans les potasses ; mais à quel état de combinaison s'y trouve-t-elle ? c'est un point plus difficile à résoudre. En remarquant dans le tableau précédent la relation que présentent l'oxyde de sodium et l'acide chlorydrique, on sera cependant porté à croire qu'elle y entre à l'état de chlorure. M. Berzélius commande cette interprétation de l'autorité de son nom, en signalant dans les potasses le sel marin (3). Cette indication n'a qu'une valeur purement théorique ; car, dans les divers usages des potasses, la soude agit toujours comme carbonate ; c'est une considération qu'il ne faut pas perdre de vue ; quelle que soit la forme sous laquelle elle existe, de chlorure ou de sulfate, en vertu de doubles décompositions, elle apparait comme alcali titrant dès que la potasse est dissoute. De là on doit logiquement conclure, en se rapportant aux chiffres du tableau précédent, que 4

D'après le même auteur, dans 100 parties d'urine humaine il y a :

Sulfate de potasse...	0,37
— de soude....	0,32
Phosphate de soude..	0,29
Chlorure de sodium..	0,45

(1) L'albite de Finlande a donné 11,01 de soude en 100 parties.

—	de Fimbo	—	10,05	—	—
—	de Zœblitz	—	9,90	—	—
—	d'Arendal	—	9,10	—	—

Beudant, *Traité minéral*, t. II, page 109.

(2) M. Kuhlmann, *des Efflorescences des murailles*, Mémoires de la Société royale de Lille, 1840, page 26.

(3) Berzélius, *Traité de chimie*, t. III, page 414.

degrés alcalimétriques doivent être moyennement attribués à la soude.

Pour rendre plus immédiatement intelligibles les autres données de nos analyses, j'ai combiné par le calcul les acides aux bases, j'ai fait rentrer la perte à la calcination en ligne de compte et voici, sous une autre face, la composition moyenne des potasses telles qu'elles se présentent dans le commerce *(Voir le tableau* B *ci-contre)*.

En résumé, les potasses du commerce peuvent être considérées comme des mélanges, à proportions variables, de potasse caustique (hydrate de potasse) ou carbonatée, avec le sulfate de potasse, le chlorure de potassium et le carbonate de soude. Comme corps accessoires on y rencontre la silice, l'alumine, combinées à la potasse libre, l'acide phosphorique, la chaux, et les oxydes de fer et de manganèse, qui les colorent en rouge et en bleu. Dans les produits de qualité inférieure on trouve de plus du sulfure dû à la décomposition du sulfate par le feu en présence de matières organiques ; dans certaines variétés, du cyanure alcalin produit par la calcination des matières azotées avec une base puissante (1). En général, les potasses dites d'Amérique sont caustiques, les autres sont carbonatées. Toutes, lorsqu'on les traite par l'eau, laissent un résidu plus ou moins abondant de matières insolubles, parmi lesquelles figurent l'alumine

---

(1) C'est surtout dans les potasses de betteraves que le cyanure est abondant; lorsqu'elles ont absorbé un peu d'humidité à l'air, et qu'on les chauffe, elles produisent un dégagement d'ammoniaque très-prononcé : c'est sans doute à la présence de ce sel en décomposition que les potasses doivent leur odeur et la propriété de noircir lorsqu'on les calcine après les avoir dissoutes.

Tableau B. COMPOSITION DES POTASSES.

	Potasse de Toscane.	Potasse de Russie	Potasse d'Amérique.	Potasse Perlasse.	Potasse des Vosges.	Potasses obtenues dans le laboratoire par la calcination d'un mélange de mélasses pures.	Potasses obtenues dans le laboratoire par la calcination de mélasses prises dans une citerne de distillerie.	Potasses obtenues dans le laboratoire par la calcination de mélasses de M. Feneulle.	SALIN d'Iwuy dissous et calciné.
Sulfate de potasse..................	13,47	14,11	15,32	14,38	38,84	4,27	2,98	2,22	16,19
Chlorure de potassium..............	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16	18,17	19,69	22,63	33,89
Carbonate de potasse..............	74,10	69,61	(1) 68,07	71,38	38,63	51,83	53,90	55,13	26,64
Carbonate de soude	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17	24,17	23,17	18,25	19,60
Résidu insoluble..................	0,65	1,21	3,35	0,44	2,66	» »	» »	» »	» »
Humidité.........................	7,28	8,82	indéterm.	4,56	5,34	» »	» »	» »	» »
Acide phosphorique, chaux, silice etc., perte......................	0,54	1,07	indéterm.	3,29	1,20	1,56	0,26	1,77	3,68
	100,00	100,00	» »	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Degré alcalimétrique.......	56°	53,1	55,»	54,4	31,6	60°	59,7	56,25	36,5

(1) Dans l'impossibilité où nous avons été de tenir compte exactement de la perte produite par la calcination, et de la quantité d'oxide de potassium à l'état caustique (hydrate), nous avons fait figurer la potasse à l'état de carbonate pour rendre la comparaison plus facile.

et la silice que l'acide carbonique de l'air précipite en partie de leurs combinaisons.

Purification des potasses. — Lorsque les potasses sont employées comme carbonate, il est quelquefois nécessaire de les purifier, d'en séparer le chlorure et le sulfate. Cette séparation s'effectue avec assez d'exactitude en formant des solutions à 30 ou 32° de l'aréomètre ; à cette densité le carbonate déliquescent est presque seul dissous ; les autres sels se déposent. On arrive à ce résultat par différents moyens : soit en plaçant la potasse dans un endroit humide, dans des entonnoirs de verre, et recueillant la liqueur qui s'en écoule (huile de tartre par défaillance) ; soit en la couvrant de son poids d'eau et décantant après un contact suffisamment prolongé ; soit enfin en évaporant, dans une bassine d'argent, jusqu'à 30°, une dissolution préalablement filtrée.

Cette méthode ne fournit pas cependant de carbonate de potasse chimiquement pur ; il retient obstinément du chlorure et du silicate. Dans les laboratoires, on le prépare à l'état de pureté, tantôt en calcinant le bitartrate de potasse seul, tantôt en décomposant au rouge le nitrate par le charbon, tantôt en déterminant la déflagration d'un mélange de nitre et de bitartrate de potasse. On pourra recourir aux traités spéciaux pour n'omettre dans ces préparations aucune des précautions sans lesquelles le produit n'a pas une pureté parfaite.

Potasse caustique. — Pour fortifier l'alcali, comme disaient les anciens, on employait, principalement en Egypte, la chaux brûlée. La même opération se pratique encore de nos jours, dans le but d'enlever l'acide carbonique à la potasse et de rendre ainsi l'alcali plus apte à contracter de nouvelles com-

binaisons. Geber, Albert-le-Grand, ont décrit la préparation de la potasse caustique, comme elle se fait aujourd'hui dans les savonneries (1).

Deux moyens conduisent au même résultat : dans les fabriques de savon mou du département du Nord on caustifie à froid l'alcali ; dans les pharmacies on agit à l'aide de la chaleur. On réussit également par l'un et l'autre modes, pourvu qu'on ait soin de déterminer la réaction dans des liqueurs suffisamment étendues (2), parce que la chaux n'agit qu'à la condition d'être dissoute et l'eau n'en prend que 1|770 de son poids.

Obtenue à froid ou à chaud, la liqueur contient les sels qui préexistaient dans la potasse mise en expérience. Pour la purifier, il suffit de la concentrer jusqu'en consistance sirupeuse et de la traiter par de l'alcool fort ; la chaux en excès, le chlorure, le sulfate, sont précipités. Par décantation et évaporation de la solution alcoolique, on obtient l'hydrate de potasse à un degré de pureté satisfaisant. Il ne retient plus qu'un peu d'acide carbonique enlevé à l'air pendant la concentration. C'est le produit que les chimistes emploient sous le nom de *potasse à l'alcool*.

§ IV. — Appréciation de la valeur des potasses.

La valeur des potasses doit être appréciée différemment suivant les usages auxquels on les destine. Le savonnier, le blanchisseur, n'utilisent que l'hydrate et le carbonate qu'elles renferment; ils tiendront fort peu compte du sulfate, qui sert parfaitement au fabricant d'alun. Le salpétrier pourra leur accorder une

---

(1) Hœfer, *Histoire de la Chimie*, pages 320 et 365.

(2) Descroizilles.

valeur proportionnelle à l'oxyde de potassium qu'elles contiennent, parce que son industrie lui permet d'enlever cette base à toutes les combinaisons dans lesquelles elle est engagée. Cependant l'estimation ne doit pas être réglée rigoureusement d'après les quantités réelles de matière utile; il y a des cas où les substances étrangères commandent une diminution de prix. Il est donc essentiel, pour les différents arts, d'avoir sous la main des moyens qui puissent facilement indiquer les proportions de sulfate, de chlorure, de carbonate et de soude, que ce produit commercial contient en quantités variables.

Le sulfate de potasse, le chlorure, se trouvent isolément dans le commerce, et leur prix de vente est toujours inférieur à celui des potasses, en sorte qu'il est rare qu'on aille chercher la base dans ces dernières, lorsqu'on peut la prendre aux premiers; pour le blanchîment des toiles on a généralement recours maintenant à un alcali plus profitable et moins coûteux, la soude. Aussi n'est-ce guère que dans l'usine du fabricant de savon mou, dans les verreries, chez le chamoiseur et dans les fabriques de produits chimiques, que se consomme toute la potasse qui nous vient de l'étranger.

Alcalimétrie. — Il y a longtemps que les insdustriels, ceux-là qui ne se laissent pas guider en aveugles par la routine, ont réclamé des procédés qui leur permissent d'évaluer les potasses qu'ils achètent. Home, Kirwan, Richter, Berthollet, Riffault, Vauquelin, Descroizilles, ont successivement fourni leur contingent à la science et aux arts; M. Gay-Lussac vint couronner l'œuvre.

Home fit des recherches pour s'éclairer sur la composition des différentes matières employées de son temps par les blanchisseurs. Il se servait d'esprit de nitre étendu de 6 parties d'eau,

et, en opérant sur 1 gros de substance, il jugeait approximativement de la valeur en alcali par le nombre de cuillerées à café ajoutées jusqu'à ce qu'il ne se fit plus d'effervescence. Il exprimait la richesse par le degré de propriété *anti-acide*, et savait fort bien que cette expérience ne pouvait être décisive qu'autant qu'on s'était assuré prealablement de l'absence du carbonate de chaux (1).

Kirwan chercha plus tard à apprécier la quantité d'alcali utile dans les mêmes substances, par la précipitation comparative produite avec le carbonate de potasse et la matière à essayer dans une dissolution d'alun. Le précipité, lavé, recueilli, calciné, indiquait la dose d'alcali (2).

Pour déterminer le prix des cendres, la régie des poudres et salpêtres en faisait faire une solution en proportions constantes, dans laquelle on plongeait un aréomètre. Ce moyen, qui pouvait être un indice pour les salpétriers, est illusoire dans l'alcalimêtrie, puisque l'instrument est aussi bien affecté par les sels neutres que par les alcalis titrants.

Richter, dans des travaux plus applicables à la science qu'au commerce, avait déjà cherché à estimer les forces respectives des alcalis par la quantité d'acide qu'ils neutralisent. Berthollet (3) suivit une méthode semblable, plus directe que celle de Kirwan, et l'acide chlorhydrique qu'il employa aurait pu conduire à des résultats parfaits, s'il en avait bien connu la nature, et s'il avait adopté, comme Kirwan, le carbonate pour base de ses essais.

---

(1) Home, *Essai sur le blanchîment des toiles*, traduit de l'anglais, 1762.

(2) Annales de Chimie, t. XVIII.

(3) *Recherches sur l'affinité.*

M. D'Arcet dit que la préférence donnée à l'hydrate préparé par l'alcool a introduit dans ces expériences une source d'erreurs d'autant plus grande qu'elle s'applique aux substances qui dominent dans les composés dont il s'agit de fixer les proportions.

Vauquelin, en partant de la capacité de saturation, s'attacha à l'acide nitrique, et parvint à donner au mode suivi par Home une précision dont il était bien éloigné. Il se servait d'acide à 20° aréométriques, de la densité de 1,165. Après avoir établi la quantité de cet acide nécessaire à la neutralisation d'un poids connu de potasse à l'alcool, qui était son type, son point de départ, il déduisait, de la quantité d'acide absorbée dans des conditions semblables, la proportion d'alcali contenue dans la potasse essayée (1).

Riffault obtenait des résultats concordants avec ceux de Vauquelin, en employant le nitrate de strontiane. Il avait reconnu que 102 gr. d'une solution formée de 1 partie de ce sel sec (34 gr.) et de deux parties d'eau (68 gr.) étaient entièrement décomposés par 20 gr. de potasse à l'alcool. Sa solution était mesurée dans un tube gradué en 100 parties égales, en sorte qu'en en versant dans la potasse dissoute jusqu'à cessation de précipité, on avait directement en centièmes la quantité *totale* d'alcali existant dans la potasse. Dans une seconde opération, il neutralisait 20 gr. de la même potasse par l'acide nitrique, et y mêlait de sa solution de strontiane. Il avait par là la quantité de potasse combinée à l'acide sulfurique. La différence avec le premier résultat représentait l'alcali libre ou carbonaté.

Je ne prétends pas rappeler ici toutes les tentatives dirigées

---

(1) Annales de Chimie, t. XL.

dans le même but. On finit enfin par reconnaître que le principe de la capacité de saturation était immuable ; on s'y arrêta, et on donna la préférence à l'acide sulfurique. Tant qu'on se servit de poids, l'essai, assez long, pouvait être considéré comme une véritable analyse.

Descroizilles fit donc une notable amélioration en substituant la mesure des volumes à la pesée. Comme il aurait été trop difficile de s'arrêter à la saturation exacte en employant de l'acide concentré, on trouva convenable de l'étendre d'eau. Descroizilles forma sa *liqueur* dite *d'épreuve* de manière à ce qu'elle contint par litre 100 gr. d'acide pur. C'est là l'unité tout-à-fait arbitraire qu'il fixa. Il en prenait le volume dans une éprouvette à pied, divisée en 100 demi-centimètres cubes; le 0 de l'échelle était placé à la partie supérieure, de sorte qu'en lisant le nombre de divisions absorbées, on avait immédiatement le *titre alcalimétrique*. Les 100/2 c. c. représentant 5 gr. d'acide, on opérait sur un poids d'alcali égal, aussi de 5 gr. Le point de neutralisation était déterminé par la coloration que la liqueur fait prendre à la teinture de tournesol ou au sirop de violettes.

Titre pondéral. — Toute la difficulté de l'opération réside dans l'appréciation du moment où la saturation est parfaite. M. Gay-Lussac a proposé quelques changements qui rendent la méthode de Descroizilles plus rationnelle et plus aisée.

Il a conservé pour acide normal celui qu'avait conseillé son devancier ; mais, au lieu de prendre, comme lui, 5 grammes de potasse, il n'en prend que 4 gr., 8 07, quantité rigoureuse pour saturer les 5 gr. d'acide concentré, si la potasse était absolument pure et anhydre. D'après cela, une potasse essayée sous le poids de 4 gr. 807 renferme autant de centièmes d'oxide de potassium, qu'elle aura exigé de divisions de l'instrument. La

brochure de M. Gay-Lussac est trop indispensable pour n'être pas dans toutes les mains ; il serait superflu de donner ici le détail des manipulations qu'elle indique.

La coutume, prise dans le commerce, d'user de la méthode de Descroizilles, fait qu'on entend encore par *titre* ou *degré alcalimétrique* la quantité de base qui sature 1 kilogr. d'acide sulfurique concentré. Toute la différence, dans l'opération, est d'opérer sur 5 gr. de potasse au lieu de 4,807. Il est facile, par le calcul, de ramener le degré alcalimétrique au titre pondéral ; la transformation est toute faite pour chaque degré dans les tables de M. Gay-Lussac.

La soude a un pouvoir de saturation plus grand que la potasse ; pour avoir son *titre pondéral*, on ne devrait en prendre que 3,185. Puisqu'elle neutralise plus d'acide, elle donne plus de *degrés alcalimétriques* ; 100 kilogr. de potasse pure, ne saturant que 104 kilogr. d'acide, ne contiennent conséquemment que 104°, tandis que 100 kilogr. de soude en contiennent 156,96 (1). On doit comprendre par là l'énorme augmentation de titre dû à la soude, quand cette base existe accidentellement ou à dessein dans les potasses.

M. Wittstein a signalé (2) plusieurs inconvénients attachés à l'emploi de l'acide sulfurique dans l'alcalimétrie. Il reproche à l'acide à 66°. de n'être pas de l'hydrate simple, de contenir 23,1 d'eau au lieu de 18,5, et d'exiger une balance très-exacte

---

(1) Il y a évidemment erreur matérielle dans la brochure de M. Gay-Lussac où il est dit que 100 k^{os} de potasse ne saturent que 96 k^{os}, d'acide et ne contiennent que 96°, puisque le même savant établit ailleurs que 96,14 de potasse saturent 100 d'acide.

(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. II, page 425, et *Journal de Chimie médicale*, 2e série, t. IX, page 140.

pour l'évaluation de son poids. Il croit obvier à ces défauts en le remplaçant par l'acide tartrique, *chimiquement pur*. L'expérience prononcera, sans doute, sur la valeur de cette substitution, qui ne me paraît pas irréprochable. Ne faut-il pas encore beaucoup de soins pour préparer l'acide tartrique pur, et en chasser exactement l'eau de cristallisation sans que sa constitution soit altérée ?

Les soudes contiennent quelquefois des sulfures et des sulfites, très-rarement des hyposulfites. Ces sels ne se rencontrent pas d'ordinaire dans les potasses exotiques (si l'on excepte certaines variétés d'Amérique) ; mais les potasses de betterave, celles aussi qu'on obtient brutes par la décomposition du sulfate, en retiennent. Dans l'alcalimétrie, la présence de ces composés est une source d'erreurs à laquelle MM. Gay-Lussac et Welter ont obvié en 1820 en faisant calciner l'alcali à essayer avec le chlorate de potasse ; les sulfures et sulfites sont par là transformés en sulfate sans influence sur la liqueur d'épreuve et l'essai est rendu certain. MM. Frésénius et Will ont proposé (1), pour l'essai des alcalis une nouvelle méthode qui met aussi à l'abri des incertitudes de ce genre. Elle est fondée sur la détermination de l'acide carbonique en combinaison avec la base. L'appareil fort simple qu'ils ont imaginé sera sans doute fréquemment employé par les chimistes, lorsqu'il s'agira d'apprécier exactement la quantité de potasse à l'état caustique mêlée au carbonate. C'est un bon moyen de plus à ajouter à ceux que les industriels possèdent déjà et dont ils négligent presque tous de se servir.

La présence de la soude dans les potasses, reconnue aujour-

---

(1) *Revue scientifique*, t. XV.

d'hui comme un fait constant, nécessite une observation qui n'est pas sans importance : c'est que l'on ne peut déduire rigoureusement la potasse titrante, par les méthodes alcalimétriques, qu'autant que l'on a déterminé la proportion de soude qu'elles contiennent, et que l'on a retranché du titre total le titre équivalent à sa quantité.

Détermination du sulfate. — Si la détermination de l'alcali titrant est la chose la plus importante dans l'estimation des potasses, elle ne suffit pas, dans tous les cas, comme on a pu le remarquer en commençant ce chapitre. Vauquelin l'avait fort bien senti, puisqu'il gratifia les négociants des moyens de tenir compte du sulfate et du chlorure qu'on y trouve. Ses procédés sont ceux de M. Gay-Lussac, avec la différence immense pour le manipulateur qu'on juge maintenant du volume au lieu du poids.

Les notions de chimie les plus élémentaires apprennent que les sels de baryte, que ceux d'argent, sont les meilleurs réactifs pour le dosage de l'acide sulfurique et du chlore ; c'est à eux qu'on a eu recours. On sait que le chlorure de barium précipite l'acide sulfurique du sulfate en poudre blanche insoluble. Si on prépare une solution de chlorure de barium telle qu'elle soit entièrement décomposée par un volume égal d'acide sulfurique normal, le nombre de centièmes qu'on en emploiera pour décomposer le sulfate de 4 gr,807 de potasse acidulée par l'acide nitrique ou chlorhydrique, exprimera le nombre de kilogrammes de potasse combinés à l'acide sulfurique au quintal Cet essai se pratique sans doute moins qu'il le mérite, à raison du temps qu'il exige.

Le chlorure est en proportion bien minime dans les potasses ordinaires du commerce ; on n'est pas dans l'habitude de le

doser ; cependant on y parviendrait avec la plus grande facilité en précipitant, par une solution de nitrate d'argent titrée, 4,807 de potasse sursaturée d'acide nitrique, en adoptant le mode suivi dans les essais des matières d'argent par la voie humide.

§. V. — FALSIFICATIONS DES POTASSES

Falsifications par l'eau, le sable, les sels. — Si les consommateurs de potasse usaient des moyens que nous venons sommairement d'indiquer, leurs intérêts gagneraient sans doute beaucoup à cette pratique, et, la fraude par la soude exceptée, ils seraient avertis de la mauvaise nature des matières qui peuvent leur être préjudiciables. Le carbonate et l'hydrate de potasse sont déliquescents, c'est-à-dire qu'ils enlèvent de l'humidité à l'air. Le poids des potasses peut être considérablement augmenté par cette cause ; c'est là une altération souvent involontaire dont on sera rarement dupe. Des matières insolubles, de la brique, du sable, de la terre, peuvent être ajoutées aussi dans le but d'accroître frauduleusement le poids. Ces ruses sont trop grossières pour tromper l'acheteur expérimenté. Il suffit, du reste, d'une dessiccation dans le premier cas, d'une filtration dans le second, pour être éclairé sur la valeur du produit. Il n'en est plus de même quand l'augmentation du poids est due à l'addition de sel marin ou de sulfate de soude ; ces sels se dissolvent et ne sont pas visibles par ce moyen ; les négociants reconnaissent le sel marin dans les potasses d'Amérique, sans doute lorsqu'il est en grande quantité, par l'aspect que présente la cassure ; ils disent apercevoir des petits cristaux cubiques bien tranchés. L'alcalimètre est plus sûr, et trop peu employé ; par l'indication d'un titre faible il empêcherait, dans toutes ces circonstances, le coupable de tirer profit de ses manœuvres.

Falsification par la soude. — L'opération n'est plus aussi simple, quand il s'agit de l'adultération par la soude Cet alcali, en raison de son bas prix relativement aux potasses, sert parfaitement les falsificateurs. Il possède une capacité de saturation plus grande, en d'autres termes, renferme plus de degrés alcalimétriques sous le même poids; ses propriétés négatives, à l'égard des réactifs, rendent sa présence difficile à constater pour les chimistes eux-mêmes; tout concourt à encourager et à protéger cette blâmable spéculation. L'origine de cette substitution est du reste moins immorale qu'on pourrait le croire. La soude, indépendamment de sa valeur inférieure, présente sur la potasse des avantages incontestables dans l'art du blanchiment. Lorsqu'on chercha à l'introduire dans les fabriques, les préjugés la repoussèrent; on fut obligé, pour faciliter son admission, de lui donner l'aspect des potasses fondues d'Amérique, ou des potasses perlées de Dantzig; on fabriqua, en un mot, les *potasses factices.* Maintenant qu'elle est généralement admise, on ne se contente plus de la vendre avec l'étiquette qu'elle mérite, on l'introduit frauduleusement dans les potasses destinées aux arts d'où elle n'est pas proscrite, où elle n'est pas un obstacle insurmontable, une source d'insuccès. Là elle passe quelquefois inaperçue; mais si elle se glisse ailleurs, elle occasionne des pertes dont on ne se rend pas toujours compte, parce qu'on n'a pas pu vérifier la qualité de l'alcali mis en œuvre.

§. VI. — DOSAGE DE LA SOUDE DANS LA POTASSE.

Procédés pour l'évaluation rigoureuse de la soude. — Le chimiste, qui veut estimer les proportions de soude et de potasse mélangées, hésite entre plusieurs procédés qui exigent tous une certaine dose d'habileté manuelle, des réactifs plus ou moins précieux, et d'une précision souvent douteuse. Car il ne

suffit pas qu'un moyen analytique réussisse dans les mains de celui qui l'a préconisé ; avec certaines précautions que la pratique fait connaître , on peut arriver à des résultats exacts par des procédés fort incommodes du reste.

L'incertitude que présente le chlorure de platine est connue depuis longtemps ; aussi M. Berzélius a-t-il proposé l'emploi du chlorure platinico-sodique. Par cette substitution les chances d'erreurs sont amoindries, mais non annihilées. En outre, la soude ne peut pas être prise à la balance ; ce n'est que par différence qu'on la détermine , et lorsqu'elle est en minime quantité dans le mélange , son évaluation ne peut pas être bien rigoureuse. Cette dernière considération a engagé M. Feneulle, dans l'analyse qu'il fit de quelques potasses du commerce, à se servir de chlorure platinique simple, en se tenant, autant que possible, éloigné de toutes les conditions défavorables. Voici le résultat des observations que j'ai été conduit à faire avec M. Evrard sur les autres moyens proposés pour l'évaluation de la soude.

Le peu de confiance que nous nous croyions autorisés à accorder au chlorure de platine nous engagea à soumettre à nos investigations la méthode fondée sur la capacité différente de saturation des deux bases, et qui consiste à transformer les sels alcalins en sulfates neutres, à en prendre le poids, et à doser ensuite l'acide sulfurique. L'expression algébrique $\frac{1,282\ B - S}{0,453}$ dans laquelle B désigne la somme des bases, S l'acide, donne la valeur de la potasse. Une soustraction fait connaître la soude.

Des expériences directes , faites sur des mélanges en proportions connues de sulfate de potasse et de chlorure de sodium purs, nous démontrèrent qu'on arrive par ce moyen à une

exactitude très satisfaisante, lorsque les deux alcalis sont en quantité presque égale ; mais que les résultats sont fautifs, lorsque l'un des deux domine beaucoup sur l'autre.

Nous avons cherché à contrôler cette méthode par la pesée de l'un des deux sels alcalins ; nous avons ainsi été amenés à faire l'essai de l'acide perchlorique indiqué par Serullas.

L'acide perchlorique forme avec la potasse une combinaison insoluble dans l'alcool ; celle qu'il forme avec la soude s'y dissout facilement : c'est sur ces propriétés qu'est fondée son application à l'analyse.

Quand on agit sur les chlorures, on conseille l'emploi du perchlorate d'argent ; lorsque les bases sont combinées à l'acide sulfurique, on regarde comme plus avantageux de se servir de perchlorate de baryte. Dans l'un et dans l'autre cas, on sépare par l'eau chaude le perchlorate de potasse du précipité argentique ou barytique ; on évapore à sec les eaux de lavage ; on reprend par l'alcool, qui laisse le perchlorate de potasse. Ce dernier sel, transformé en chlorure par calcination, indique le poids de la potasse. La soude est dosée aussi à l'état de chlorure lorsqu'on s'est servi de sel d'argent, mais à l'état de sulfate lorsqu'on a dû précipiter l'excès de baryte par l'acide sulfurique.

Le degré de l'alcool à employer dans cette opération n'est généralement pas précisé par les auteurs. Serullas, H. Rose, Lassaigne, demandent de l'alcool fort ; plus récemment M. O. Henry a spécifié l'alcool à 32° (1).

---

(1) *Journal de Pharmacie*, 1839, page 268.

Voilà les indications que l'on puise aux meilleures sources ; voyons si ces données sont exactes, si elles conduisent à la vérité.

Dans l'application de ces procédés au mélange de sulfate de potasse et de soude, nous avons eu d'abord l'occasion de reconnaître que l'alcool à 32 (85) dissout assez de perchlorate de potasse pour donner lieu à des erreurs graves ; 50 cent. cubes en prennent à froid 0,025. La constatation tardive de cette propriété a eu pour nous la fâcheuse conséquence de nous forcer à reprendre plusieurs analyses longues et minutieuses.

Veut-on doser la potasse? voici les difficultés que l'on éprouve : par l'eau distillée, même bouillante, on ne parvient jamais à séparer totalement le perchlorate de potasse du sulfate de baryte. Celui-ci, calciné, retient toujours du chlorure de potassium. En outre, veut-on effectuer dans le creuset de platine la transformation du perchlorate en chlorure? il se produit une déflagration tellement vive, que des quantités notables de chlorure sont volatilisées. Cette perte nous a paru inévitable ; elle n'était pas moins marquée lorsque nous opérions la calcination sans séparer le sulfate de baryte, dans l'espoir que la réaction serait ralentie par l'interposition d'un corps étranger.

Nous ne devions plus songer, d'après ces observations, à doser immédiatement la potasse (1). Nous étions d'autant plus

(1) On croirait peut-être éviter les deux causes de perte que nous avons signalées après le traitement par l'alcool, en décomposant le résidu, le mélange de sulfate de baryte et de perchlorate de potasse, par l'acide sulfurique étendu ; mais, outre qu'on s'exposerait aux projections en opérant sur une quantité un peu forte, on dissoudrait peut-être un peu de sulfate de baryte à la faveur d'un excès d'acide.

disposés à recourir à l'évaluation directe de la soude, qu'il est toujours plus avantageux de s'attacher au corps qui se trouve en moindre quantité. Nous avons fort heureusement reconnu, après quelques essais infructueux, qu'on pouvait, par l'alcool anhydre, dépouiller complètement les perchlorates de soude et de baryte de perchlorate de potasse; 50 cent. cubes n'en dissolvent que des traces inappréciables.

Nous avons obtenu la composition de la plupart des potasses, consignée dans le tableau, en adoptant la marche suivante :

Chacun des échantillons qui nous ont servi de types avait été pris le plus souvent sous nos yeux dans toutes les parties d'une barrique. Son poids s'élevait quelquefois jusqu'à 2 kilogrammes; nous le pulvérisions en totalité, nous en pesions 50 grammes.

Cette quantité de matière était dissoute dans l'eau distillée; nous séparions par le filtre le *résidu insoluble*, et la liqueur était étendue de façon à former un demi-litre; par la méthode usitée, nous en prenions le *degré alcalimétrique.*

50 cent. cubes (une pipette) de cette solution étaient ensuite délayés dans trois fois autant d'eau distillée; nous évaporions à siccité une pipette de ce nouveau mélange. Le résidu nous représentait par conséquent la *potasse sèche* de 1,25 de potasse du commerce. Nous la transformions en sulfate par l'addition d'acide sulfurique très-étendu, en évitant les projections. La liqueur était concentrée, chauffée fortement dans une capsule de porcelaine pour chasser l'excès d'acide, et, dans un creuset de platine, les sulfates étaient réduits à l'état neutre par la vapeur du carbonate d'ammoniaque. Ces sulfates étaient pesés, puis nous en prenions seulement 0,5, quantité qui nous a paru suffisante. Nous les dissolvions dans l'eau distillée, et nous les

decomposions à l'ébullition par un excès de perchlorate de baryte ; l'évaporation était continuée jusqu'à siccité. Le résidu était repris par l'alcool anhydre, qui enlève exclusivement les perchlorates de soude et de baryte. La liqueur alcoolique filtrée était évaporée à sec, le résidu repris par l'eau additionnée d'acide sulfurique, et, après avoir séparé par filtration le sulfate de baryte produit, il ne restait plus qu'à évaporer la solution de sulfate de soude, et à peser ce dernier sel neutralisé préalablement dans une atmosphère d'ammoniaque.

Sans avoir expérimenté sur l'acide antimonique récemment prôné, nous ne voyons pas de procédé plus rigoureux. Le poids du sulfate de soude représente bien minutieusement toute la soude contenue dans la matière analysée Ce poids défalqué de la pesée des sulfates neutres donne le sulfate de potasse, d'où l'on déduit la potasse totale sans avoir égard à ses combinaisons primitives. Le titre alcalimétrique, ramené au titre pondéral, indique la proportion d'alcalis titrants, et si de plus nous prenons le chlore et l'acide sulfurique, tous les renseignements sont là pour établir la nature chimique du produit. Il est bien permis de ne pas tenir compte de la chaux qui vient s'ajouter au sulfate de soude en quantité si minime que la balance ne saurait l'apprécier.

Procédés à l'usage du commerce, proposés jusqu'ici pour l'évaluation de la soude. — Les détails dans lesquels on vient d'entrer prouveront surabondamment que de pareils moyens ne répondent pas aux besoins journaliers du commerce ; s'ils pouvaient être appliqués, il en serait de même des autres procédés moins rigoureux basés sur les propriétés différentes des bitartrates, fluosilicates ou carbazotates alcalins, procédés que le chimiste emprunte quelquefois, mais qui réclament encore un laps de temps considérable et une main éprouvée aux manipula-

tions. « Les seuls procédés connus (en janvier 1845), dont on « pourrait faire usage en pareil cas, offrent encore des diffi- « cultés, et surtout donnent des résultats peu concluants. »

C'est le jugement qu'en porte la Société de Pharmacie de Paris, dans son programme de 1845. « On a proposé, y est-il « dit, de transformer l'alcali en acétate, et de séparer les « deux bases l'une de l'autre au moyen de l'alcool à 35° ; mais « M. O. Henry a prouvé depuis longtemps que cette séparation « n'a pas la netteté suffisante. On a proposé encore de saturer « l'alcali par l'acide sulfurique, et de faire cristalliser, le sul- « fate de soude devant se faire distinguer aisément par sa forme « et son efflorescence ; mais l'expérience prouve que les deux « sels cristallisent ensemble, et laissent l'expert dans l'embarras. « Quelques personnes ont recours au procédé que M. Gay- « Lussac a donné pour reconnaître les proportions d'un mé- « lange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, « procédé qui consiste, comme on le sait, à déterminer l'a- « baissement de température produit pendant la dissolution « des deux sels. L'essai de la potasse consiste à transformer « les alcalis en chlorures, et à opérer sur ceux-ci ; mais le ré- « sultat ne saurait être concluant tant que l'on n'aura pas « apprécié l'influence des chlorures et des autres sels que les « potasses contiennent. Enfin, dans ces derniers temps, M. « Girault a proposé de transformer l'alcali en iodure, d'éva- « porer et de calciner au contact de l'air ; l'iodure de sodium « est changé en carbonate de soude, qui se distingue par sa « forme cristallisée, et que l'on peut isoler par l'alcool. Cette « méthode a besoin d'être soumise à de nouvelles expériences ; « en tout cas, elle ne paraît pas propre à la détermination de « la proportion de la soude. »

Les travaux assez nombreux envoyés au concours n'ont

pas été divulgués ; jusqu'à M. Anthon (mars 1844), la question est restée dans le même état pour le monde scientifique.

Ce chimiste s'est livré à des recherches suivies sur ce sujet. En se fondant sur la capacité différente de saturation des deux bases et sur l'emploi de l'alcalimètre, il donne d'abord des calculs qui ne supportent pas le plus léger examen quant à l'application aux potasses du commerce, bien qu'ils puissent être utiles s'il s'agissait d'un mélange de carbonates de potasse et de soude purs. La même observation s'applique, encore d'après lui, au cas où l'on voudrait calculer la proportion de soude contenue dans une potasse par l'augmentation du poids qui a lieu dans une atmosphère d'acide carbonique, ou par la perte de poids que produirait l'expulsion de l'acide carbonique par un acide plus énergique.

Il a recherché ensuite s'il ne serait pas possible d'opérer la séparation en transformant les carbonates alcalins de la potasse à examiner en bicarbonates et séparant alors, à l'aide d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée, le bicarbonate de soude formé du bicarbonate de potasse. Mais il n'a obtenu que de mauvais résultats, qu'il s'explique par l'impossibilité de faire passer les alcalis à l'état de bicarbonate dans une dissolution de bicarbonate de soude. Après trois jours d'introduction d'acide carbonique dans la liqueur, la réaction était encore alcaline.

En se basant sur ce fait que le carbonate de potasse ne prend pas d'eau de cristallisation, que la soude anhydre en absorbe au contraire une quantité considérable, M. Anthon chercha encore à déterminer la quantité de soude en estimant la proportion d'eau nécessaire pour réduire un poids constant de potasse dans un état de bouillie tel que, même après un long emps, elle ne se solidifiât pas davantage. Il conclut de ses es-

sais qu'avec de l'habitude on peut encore faire des erreurs de 2 à 5 pour 100, et que, si ce procédé ne peut suffire au chimiste, il peut, à cause de sa grande facilité d'exécution, servir aux négociants. Je me permettrai de faire observer, sans expérimentation, que le commerce aurait grand tort d'avoir foi en ce moyen; car il n'indique que la soude introduite à l'état de carbonate anhydre, cas le plus fréquent, il est vrai, puisqu'en l'ajoutant on a en vue d'augmenter le titre; mais il laisse passer inaperçus le sel marin et le sulfate de soude, qui s'ajoutent souvent dans le seul but d'augmenter le poids.

M. Anthon, trouvant cependant que l'inexactitude de son procédé et que le temps qu'il exige sont des obstacles réels, pousse encore plus loin ses investigations et s'arrête enfin à la méthode suivante, croyant la question complètement résolue pour l'industrie.

« On pèse deux fois 100 grains de la potasse à examiner; on essaie les premiers 100 grains par le procédé ordinaire d'alcalimétrie; on note la quantité de carbonate de potasse correspondante au degré trouvé; puis on fait dissoudre les seconds 100 grains dans huit à dix fois leur poids d'une solution saturée de bitartrate de potasse; on filtre, on ajoute de l'acide tartrique pulvérisé en quantité nécessaire pour transformer en bitartrate tout l'alcali qui se trouve dans la potasse (potasse ou soude, ou toutes les deux à la fois carbonatées ou caustiques). Ceci fait, on verse dans le flacon une solution saturée de bitartrate de potasse, en quantité convenable (6,400 grains) pour tenir en solution le bitartrate de soude. Après avoir fait dissoudre en élevant la température, le bitartrate ainsi produit, on le laisse cristalliser, et on ramène la température où elle se trouvait au commencement de l'expérience. Alors on rassemble le dépôt dans un tube de trois pieds de longueur et de cinq

lignes de diamètres. Ce tube est gradué en 100 parties, de manière que chaque division corresponde à 1 centième de carbonate de potasse. Lorsque la poudre cristalline est suffisamment tassée, on lit sur l'échelle le nombre de centième de carbonate de potasse pur contenu dans la potasse examinée ; en défalquant ce nombre du nombre de centièmes indiqués par l'alcalimètre, on trouve la soude.

Si j'ai bien compris, je ne m'explique pas que M. Anthon n'ait pas reconnu à son procédé le défaut qu'il signale si bien dans l'emploi du chlorure de platine et de l'acide perchlorique, c'est-à-dire d'indiquer non seulement la potasse titrante, mais celle unie au chlore et à l'acide sulfurique. Des expériences directes lui auraient sans doute démontré l'inexactitude évidente du moyen qu'il propose ; car il faut admettre, ou bien que le sulfate, le chlorure, ne sont pas dissous par la liqueur saturée de bitartrate de potasse, en présence d'alcali, ou bien qu'ils ne sont pas doublement décomposés par le bitartrate de soude, hypothèses également fausses, également contraires aux faits. Alors on est forcé de reconnaître que la potasse du sulfate et du chlorure, prise dans le tube-mesure pour du carbonate, empêchera souvent de voir la soude, alors même qu'elle y serait à forte dose. On prévoit la possibilité de former un mélange de carbonate de soude, de sulfate et de chlorhydrate de potasse, en proportions telles que, par l'essai de M. Anthon, la soude fût invisible.

Cette méthode est donc essentiellement défectueuse ; c'est la conviction que, de prime abord, je m'en étais formée ; mais les précautions dont l'auteur s'était entouré pour constater les imperfections des procédés sur lesquels il avait d'abord porté son attention me rendirent défiant de moi-même et me firent craindre d'emettre un faux jugement. Aussi ai-je fait quelques essais,

qui, tout en me confirmant dans ma pensée, me donnèrent l'occasion d'observer un fait intéressant. J'avais cru d'abord devoir vérifier si le sulfate, le chlorhydrate de potasse, sont solubles dans une solution saturée de bitartrate de potasse, ne remarquant pas qu'il y avait en présence du carbonate, par contre, formation de tartrate neutre ; c'est une complication que je n'avais pas prévue. Quoi qu'il en soit, j'essayai, dis-je, de dissoudre le sulfate de potasse dans une solution saturée de bitartrate; il y disparaît complètement, mais après quelques secondes d'agitation il se fait un précipité grenu plus abondant que le volume du sulfate ajouté. Dans la crainte que cette précipitation ne dût être attribuée à la chaux que la crème de tartre retient quelquefois, j'ai employé le chlorure de potassium pur avec le même résultat. Dans l'un et l'autre cas il y a de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dans la liqueur filtrée. J'avais dit qu'on trouverait peut-être l'interprétation de ce phénomène dans le peu de solubilité du bitartrate, solubilité si faible qu'elle l'oblige à céder sa place à tout autre sel. Mais c'est un fait généralisé nouvellement par M. Balard que : « lorsque deux sels ont « le même acide ou la même base et que la double décompo- « sition ne peut avoir lieu, la présence d'un sel diminue la so- « lubilité d'un autre, sauf le cas où la formation d'un sel « double donne naissance à un composé nouveau doué d'affinités « spéciales. »

Nouveau moyen de reconnaître la quantité de soude contenue dans les potasses du commerce. — Je ferais volontiers grâce au lecteur des tentatives malheureuses que j'ai faites avant d'arriver au terme de mes opérations, si je ne considérais comme utile de compléter l'historique de la question.

La première idée qui me dirigea vers cette étude était fondée sur l'espoir de trouver un acide qui formât avec la soude et

avec la potasse des sels que l'on pût aisément séparer, acide qui fût ensuite exactement précipitable de sa combinaison sodique par un agent approprié. Par la quantité d'acide uni à la soude on aurait connu celle de la base. J'avais espéré tenir la clef d'un procédé nouveau dans les propriétés qu'on assigne aux deux chlorures. Selon M Dumas, le chlorure de potassium est insoluble dans l'alcool ; d'après M. Thénard, le chlorure de sodium est soluble dans l'alcool de 0,875 de densité. Toutes mes conditions eussent bien été remplies en raison de la facile appréciation du dépôt de chlorure d'argent ; mais l'alcool, qui dissout le chlorure de sodium, enlève aussi le chlorure de potassium.

Malgré les présomptions défavorables je me suis rejeté sur les sulfates. A + 5° les sulfates de soude et de potasse sont complètement insolubles dans l'alcool à 80 ; à + 33° ils sont également insolubles dans l'alcool à 81°,5 ; mais ils se dissolvent, en quantité notable, et différemment, dans l'alcool à 55° ; le sulfate de soude y est de beaucoup plus soluble, surtout si on opère à + 33. Enfin la séparation n'a pas la netteté désirable.

Il est indispensable qu'on n'opère que sur un mélange de deux substances, toutes les fois qu'on veut doser un corps par différence, en retranchant, du poids total de matière analysée, le poids que l'expérience a déterminé pour l'un des deux. Cette donnée n'a pas besoin de démonstration. Pour déduire la soude de cette manière, par la connaissance de l'oxyde de potassium, il faut qu'il n'y ait qu'un seul acide uni aux deux alcalis, c'est-à-dire un seul genre de sels On a vu que les potasses du commerce n'ont pas une composition aussi simple. La méthode de M. Anthon pourrait être bonne si elle était appliquée aux deux carbonates réunis. A moins donc qu'on ne veuille entreprendre

de tenir compte de l'oxyde de potassium combiné aux acides chlorhydrique et sulfurique, on ne doit pas songer à trouver la quantité de soude par la précipitation de la potasse. Le sulfate et le chlorhydrate de potasse cèderaient toujours leur base à l'acide précipitant ; il ne resterait en solution que du sulfate et du chlorhydrate de soude, et le poids ou le volume représentant l'oxyde de potassium serait exagéré (1).

Cette conviction acquise, je dus chercher à estimer directement la soude. C'était chose regardée comme impossible jus-

---

(1) Tout récemment M. O. Henry, cherchant à remédier au défaut que j'avais signalé dans le procédé de M. Anthon, défaut dû à la présence du sulfate et du chlorure, a tenté d'éliminer ces sels, en transformant l'alcali en acétate, et reprenant l'acétate desséché par l'alcool à 37° froid. Il leur suppose une insolubilité parfaite dans ce véhicule ; mais ce n'est là qu'une hypothèse, puisque 50 centimètres cubes d'alcool à ce degré dissolvent à + 16 d.c. 0,063 de chlorure de potassium. Il est évident, d'après cela, que la quantité d'alcool nécessaire pour agir, comme cela est prescrit, sur *un gramme* de matière et laver *sans perte* un petit filtre, est plus que suffisante pour dissoudre tout le chlorure que contiennent certaines variétés de potasses (celles de Russie, de Toscane et la perlasse en renferment moins de quatre centièmes). Et alors les objections faites à M. Anthon se reproduisent, bien que l'erreur soit considérablement amoindrie par l'élimination du sulfate.

Le mode opératoire de M. O. Henry diffère, en outre, de celui du chimiste allemand, en ce qu'il emploie le perchlorate de soude en solution titrée pour précipiter la potasse de la liqueur alcoolique. C'est par le volume du réactif absorbé et non plus par celui du dépôt que la potasse est appréciée. La soude est déterminée par différence.

En résumé, je crois que l'appareil de M. Henry, bien qu'imparfaitement applicable dans l'espèce, pourra, dans certains cas, être utile aux chimistes, lorsqu'ils auront intérêt à savoir, par exemple, si une soude contient de la potasse ; mais je ne pense pas qu'il puisse servir utilement aux industriels, peu familiarisés d'ordinaire à des manipulations d'une nature aussi délicate.

qu'au travail de M Fremy sur l'acide antimonique, et, de l'aveu de cet habile chimiste lui-même, ce réactif présente beaucoup d'inconstance dans son emploi ; il y aurait témérité à croire à ses indications.

Je ne vis d'abord d'autre moyen d'arriver à mon but qu'en forçant la base à se déposer à l'état de combinaison saline d'une solution saturée du même sel, et je m'arrêtai au sulfate.

Je neutralisais exactement 25 grammes de potasse par l'acide sulfurique, en ayant soin, si je dépassais, de ramener à la neutralité par le carbonate de potasse ; puis j'ajoutais un excès de sulfate de potasse en poudre (1) ; j'agitais souvent la liqueur dont je faisais descendre la température à + 12d c ou mieux au-dessous. Alors je filtrais, je formais un volume déterminé (300 centimètres cubes), en lavant le dépôt et le filtre avec une solution saturée de sulfate de potasse.

Dans la liqueur claire ainsi obtenue, je faisais dissoudre un poids de sulfate de soude anhydre reconnu nécessaire pour saturer complètement 300 cent. cubes de solution de sulfate de potasse pur à la température à laquelle on opère.

Il ne s'agit plus que de ramener à la température primitive ; si la soude existe dans la substance analysée, elle se dépose à

---

(1) On sature de sulfate de potasse, parce que l'expérience m'a démontré que la solubilité du sulfate de soude n'était pas la même dans l'eau pure et dans l'eau chargée de ce sel. La différence de solubilité due à cette influence est trop grande pour que la proportion variable de base dans la potasse n'empêche pas d'arriver, sans cette pratique, à l'évaluation de la soude. En opérant ainsi qu'il est dit, on se place toujours dans les mêmes conditions et l'essai peut être concluant.

l'état de sulfate , dont le volume , mesuré dans un tube gradué, indique la proportion de soude.

Cette marche , suivie scrupuleusement , fournirait déjà de bons renseignements au commerce. Mais la difficulté d'entretenir une température basse dans certaines circonstances , et celle non moins grande , pour les personnes étrangères aux manipulations minutieuses , de faire la saturation du sulfate de soude à une température bien déterminée (en tenant compte des dixièmes de degré) , sont des obstacles trop sérieux pour que je n'aie pas cherché à modifier cette méthode. Voici celle à laquelle je me suis arrêté avec les simplifications que j'ai pu y apporter.

ESSAI DES POTASSES PAR LE NATROMÈTRE

La méthode que je propose *est fondée sur l'accroissement de densité que le sulfate de soude occasionne dans une solution saturée de sulfate de potasse pur , et le mode d'appréciation repose sur l'emploi d'un aréomètre particulier auquel j'ai donné le nom de* NATROMÈTRE.

Ce principe est déduit des faits suivants, reconnus par expérience :

1°. Qu'une solution saturée de sulfate neutre de potasse possède une densité toujours constante lorsqu'elle est faite à la même température ;

2°. Que le sulfate de soude augmente, progressivement avec sa quantité , la densité de cette solution ; l'effet qu'il produit est d'autant plus sensible, que la solubilité du sulfate de potasse est accrue de beaucoup par sa présence.

On comprend que les résultats sont les mêmes, si, au lieu de prendre les sulfates tout formés, on les engendre par la décomposition des carbonates ou des chlorures à l'aide de l'acide sulfurique.

J'avais cru d'abord que, pour obtenir un peu d'exactitude, il était indispensable de combiner tout l'oxyde de potassium à un seul et même acide, et c'est ce qui m'avait déterminé surtout en faveur del'acide sulfurique, dont la puissance est connue. Mais des recherches ultérieures m'apprirent que le chlorure de potassium, en se dissolvant dans une solution saturée de sulfate de potasse, déplaçait une partie de ce sel et qu'il ne changeait pas sensiblement la densité de la liqueur. Il faut en introduire jusqu'à 50 p. $_0/^0$ pour amener un accroissement égal à celui que produisent trois centièmes de soude (1)! J'ai cherché alors à savoir comment il agit quand la soude est jointe au sulfate de potasse, et j'ai observé qu'il rendait la densité moindre qu'elle ne le serait sans son influence. Des essais synthétiques m'ont permis d'expliquer cette anomalie apparente : le chlore, au milieu d'acide sulfurique de potasse et de soude, se porte sur cette dernière base; c'est le chlorure de sodium qui modifie la solubilité du sulfate de potasse, et il l'augmente un peu moins que ne le fait le sulfate de soude. L'instrument n'accuse que 0,125 d'oxyde de sodium lorsqu'on en mêle 0,14 à 0,20 de chlorure de potassium. Si dans ces mauvaises conditions exceptionnelles il n'y a qu'un centième et demi d'erreur, la petite quantité de chlorure que renferment les potasses du commerce autorise à se dispenser le plus souvent de son élimination.

---

(1) Cette propriété singulière, en opposition avec les idées reçues, trouve maintenant son explication dans les lois émises dernièrement par M Balard.

Aussi ces considérations m'engagent à décrire deux procédés : l'un, que je considère, entre les mains des chimistes, comme un moyen d'analyse aussi parfait et plus rapide que ceux dont ils disposent ; l'autre, qui n'est qu'une simplification du premier, donne des renseignements plus que suffisants à l'industrie.

PROCÉDÉ D'ANALYSE EXACTE.

L'essai se compose de trois opérations distinctes : 1° de la transformation de tous les sels en sulfates ; 2° de la neutralisation et de la saturation ; 3° de l'appréciation de la soude par l'instrument. Je vais entrer dans les détails que la mise en œuvre réclame.

De la transformation des sels en sulfates.

Je crois inutile de m'appesantir sur la manière dont il faut procéder à la prise de l'échantillon sur lequel doit se faire l'expérience. On sait, de reste, que, pour qu'il ait la composition moyenne de la potasse à examiner, il doit être formé de la réunion de petites portions prises sur différents points de la masse.

On pèse 50 grammes de potasse ; on les fait dissoudre dans le moins d'eau possible, et on filtre ; on lave le vase à plusieurs reprises avec de nouvelle eau qu'on jette sur le filtre pour le dépouiller de toute la substance alcaline. On pourra, le plus souvent, se dispenser de cette filtration lorsque la potasse sera de première qualité, qu'elle laissera peu de résidu et qu'on ne tiendra pas à obtenir une extrême exactitude Elle n'est conseillée qu'en vue de séparer l'alumine et les sels calcaires qui pourraient, par leur présence, augmenter faiblement la densité de la liqueur.

La potasse étant dissoute, on la décompose par de l'acide sulfurique ; et comme il faut en ajouter un excès capable de chasser l'acide chlorhydrique, on s'exemptera de tout tâtonnement en se servant d'une petite mesure *D* qui contient une quantité d'acide sulfurique, à 66°, suffisante pour tous les cas (1). On met ensuite la liqueur à évaporer dans une capsule de porcelaine que l'on choisira à bec et de 15 centimètres environ de diamètre. Lorsque la consistance devient un peu épaisse, il est nécessaire d'agiter avec une baguette de verre pour empêcher les projections, et on continue jusqu'à fusion tranquille, en poussant fortement le feu pendant quelques minutes. On laisse enfin refroidir la capsule, avec précaution, pour ne pas la briser.

NOTA. Un autre moyen se présentait à l'esprit pour transformer le chlorure en sulfate : c'est de se servir de sulfate d'argent. On arrive, par son aide, au même but, plus difficilement, à plus de frais ; j'ai cru devoir m'en tenir à la méthode que j'ai tracée.

De la neutralisation et de la saturation.

Après le refroidissement de la capsule, on dissoudra, en plusieurs fois, la masse dans l'eau chaude, afin d'employer peu de liquide (moins de 300 cent. cubes) ; on réunira toutes les liqueurs dans un flacon dit col droit d'environ 600 grammes, et on *neutralisera parfaitement* l'excès d'acide par une solu-

---

(1) On ne doit pas craindre qu'une même dose d'acide puisse être quelquefois trop forte ; car les chlorures n'en sont que mieux décomposés et la fusion devient aussi plus facile : un grand excès d'acide sulfurique n'a d'autre inconvénient que d'exiger plus de carbonate de potasse à la neutralisation.

tion concentrée de carbonate de potasse pur (1). Comme on doit le prévoir, il se précipite par cette opération beaucoup de sulfate de potasse. On s'arrêtera lorsqu'une goutte prise à l'extrémité d'une baguette ne changera pas la couleur des papiers de tournesol rouge et bleu. Si on employait trop de carbonate de potasse, cette erreur ne présenterait d'autre inconvénient que d'obliger à remettre de l'acide. On fera bien, dans tous les cas, lorsque le point de neutralisation sera proche, d'user de solution de potasse ou d'acide étendue.

La neutralisation étant parfaite, il faudra obtenir une solution *saturée* de sulfate de potasse à la température de l'atmosphère. On arrivera plus vite à y ramener le liquide en plongeant le vase dans de l'eau de puits et en agitant souvent. Un thermomètre, placé dans la solution, fera savoir lorsque la température sera à peu près la même que celle de l'air; on la laissera de préférence devenir moindre, dût-on la faire remonter de quelques degrés avec la main, et on retirera alors le vase de l'eau. Pour que la saturation soit bien faite à la température ambiante, on abandonnera quelques instants les choses à elles-mêmes, en ne prenant d'autres soins que de remuer de temps en temps et de vérifier si le thermomètre se tient toujours au même degré.

Cela fait, on filtrera dans une éprouvette à pied *C*, sur laquelle un trait circulaire *hi* marque une capacité de 300 centimètres cubes. Si l'on s'est astreint aux recommandations précédentes,

---

(1) On préparera facilement et sûrement cette solution de carbonate de potasse en brûlant de la crème de tartre (bitartrate de potasse) dans un chaudron de fonte. Lorsque la carbonisation sera complète, on lessivera le produit, et la liqueur filtrée, concentrée par l'évaporation, pourra être employée immédiatement.

on verra que le liquide n'est pas en quantité suffisante pour atteindre ce volume. On le complètera en lavant à plusieurs reprises le dépôt de sulfate de potasse avec une solution saturée du même sel, qu'il est bon d'avoir en réserve auprès de soi, afin de pouvoir filtrer aussitôt ; car le sulfate de potasse, en se dissolvant, produit du froid, et il faudrait attendre que la saturation fût faite à la température de l'air. Tout le monde comprendra la nécessité de former un volume constant, quoique arbitraire, de liquide ; une même quantité de sulfate de soude ne pourrait accroître également la densité de deux mesures différentes de solution saline.

De l'appréciation de la soude par le natromètre (1).

Après avoir mêlé, par l'agitation, les diverses couches de liqueur filtrée, il ne suffit plus que d'y plonger un aréomètre. Celui que j'ai fait construire *F* a deux échelles contiguës. L'une, teintée de rose, porte les chiffres de température ; elle indique, à chaque degré du thermomètre centigrade, le point d'affleurement dans une solution saturée de sulfate de potasse pur. L'autre représente des centièmes de soude (oxyde de sodium).

Les zéros des deux échelles coïncident. Si on expérimente à 0° de température, la soude sera bien directement déterminée ; mais si on opère à 25°, on voit qu'au point où l'instrument s'enfoncerait dans une solution de sulfate de potasse pur saturée à ce degré, correspondent 8 centièmes de soude. C'est

(1) M. Dinocourt, dont la réputation d'exactitude est depuis longtemps établie, a bien voulu se charger de la construction du natromètre. On trouvera chez lui, à Paris, quai Saint-Michel, 9, l'instrument, la mesure d'acide et l'éprouvette graduée, nécessaires à l'opération.

cependant là qu'il faut placer le zero de l'echelle sodique ; on l'y ramène facilement par une soustraction.

Comme l'expérience a fait connaître que les degrés de soude ne peuvent être égaux, qu'ils sont d'autant plus petits qu'ils signalent plus d'alcali, l'observation doit se faire sur l'échelle rose considérée comme une mesure à divisions égales. Du nombre trouvé on retranche le chiffre de la température à laquelle la saturation a été faite, et en regard du reste on a exactement le nombre de centièmes de soude.

Ainsi, dans une opération faite à + 20, si l'instrument affleure à 39, retranchant 20 de 39 on voit en regard de 39 que la potasse contenait 15 p. °/₀ d'oxyde de sodium.

Le dépôt de sulfate de potasse pouvant retenir du sulfate de soude interposé, il convient, pour obvier à toute erreur, de le laver avec de la solution saturée et de former une deuxième fois le volume de 300 c.c. On y plonge l'aréomètre et on ajoute la quantité minime d'oxyde qu'il indique à celle reconnue primitivement.

Pour apporter une grande précision à l'analyse, on doit tenir compte des fractions de degré sur l'instrument ; mais on peut les négliger sans grande erreur, puisque 3 degrés de l'échelle des températures n'occupent qu'un espace à peu près égal à un centième de soude.

Il m'a paru plus commode d'adopter ce nouveau genre de graduation d'aréomètre, plutôt que de faire une seule échelle et de construire des tables auxquelles il faudrait recourir pour les corrections de température; j'ai même cru voir un avantage au système que j'ai embrassé ; c'est que chacun aura une vérification

de la justesse du natromètre dans les affleurements qui y sont indiqués pour une solution saturée de sulfate de potasse pur.

PROCÉDÉ COMMERCIAL.

On a vu plus haut quelle était l'influence du chlorure sur les résultats de l'analyse d'une potasse par le natromètre ; elle est nulle dans la plupart des cas, au point de vue industriel. A moins donc qu'il n'y ait contestation, que la proportion de soude ne soit fort élevée, les négociants ne devront jamais entreprendre de le séparer. Ils feront de même à l'égard des matières insolubles, car ce qu'elles cèdent à l'acide sulfurique étendu est aussi insignifiant.

Voici comment je conseille d'opérer :

Prenez çà et là, dans les barils, de la potasse soit en fragments, soit en poudre, et mêlez ces échantillons de manière à avoir une qualité moyenne du produit. Pesez 50 grammes de cette matière, jetez-la dans le flacon *A*. (c'est un col droit de la capacité de 600 grammes environ) ; couvrez-la approximativement de 200 gram. d'eau, et agitez pour faciliter la solution.

Ajoutez alors de l'acide sulfurique, il y produira une effervescence et un dépôt de sulfate de potasse (1).

Quand le dégagement de gaz cessera, tenez-vous sur vos

(1) On conçoit que si l'on s'adressait à de la soude pure ou à une potasse très-mélangée, il ne se ferait pas de sulfate de potasse ; comme il doit de toute nécessité s'en trouver un excès, sous forme de dépôt pulvérulent, s'il ne se produisait pas, il faudrait en ajouter en poudre fine ; celui qui provient d'opérations natrométriques est d'un excellent usage.

gardes et ne versez plus que goutte à goutte de l'acide etendu d'eau pour arriver à la neutralisation exacte de l'alcali. Vous saurez qu'elle est atteinte lorsque la liqueur ne changera plus la couleur du papier de tournesol rouge ni celle du papier bleu. Si par hasard vous ajoutiez trop d'acide, que le papier bleu devînt rouge, vous pourrez réparer cet accident en versant un peu de solution faible de potasse, jusqu'à neutralité complète.

Comme la réaction a produit de la chaleur et qu'il est nécessaire de ramener à la température de l'atmosphère, pour opérer plus vite, plongez le vase dans de l'eau de puits et agitez-le de temps en temps. Vous le retirerez lorsqu'un thermomètre *E* que vous aurez placé dans la solution y indiquera à peu près le même degré qu'il marquait dans l'air; si la température était descendue trop bas, la chaleur de la main suffirait pour la faire revenir au degré voulu. Après quelques minutes d'agitation à la température ambiante, décantez, jetez le liquide par parties sur un petit filtre *B* (celui dont je me sers est pris dans le quart d'une feuille de papier joseph) placé au-dessus de l'éprouvette à pied *C*.

Pour atteindre le niveau indiqué *hi*, et en même temps pour entraîner le sulfate de soude encore mêlé au dépôt, lavez celui-ci en plusieurs fois avec une solution saturée de sulfate de potasse, qu'il est toujours commode d'avoir en réserve auprès de soi.

Dès que le volume de 300 c.c. est complété on enlève l'entonnoir *B*, on ferme l'orifice de l'éprouvette avec la main, et on la secoue fortement pour mêler les différentes couches de liquide. Cela fait, on saisit le natromètre *F* bien propre, par son extrémité supérieure, et on le laisse s'enfoncer doucement dans la solu-

tion. Si la potasse essayée est pure, on devra lire sur l'échelle rose, en dessous de l'élévation produite par la capillarité autour du tube, le degré de température à laquelle on a fait l'expérience.

Si au contraire elle contient de la soude, on trouvera quelques degrés en sus, dont le nombre mis en regard de l'échelle sodique qui est contigüe se transforme de l'autre côté en centièmes de soude.

Exemple : un essai fait à + 12 degrés centigrades donne une solution qui marque 25 degrés au natromètre ; il y a là 13 degrés de plus dûs à l'alcali étranger : en regard de ces 13 degrés sur l'échelle sodique, j'apprends que la potasse contenait 4 centièmes de soude ou 4 kilogr. d'oxyde de sodium en 100 kilogrammes.

Remarque. — Lorsque la soude trouvée sera abondante, on devra former une seconde fois le volume de 500 c c en lavant le dépôt et le filtre avec de la solution saturée de sulfate de potasse, et on ajoutera la quantité qu'indiquera le natromètre à celle qu'il aura donnée primitivement.

Détermination de la soude dans les lessives.

On a souvent besoin dans les arts de connaître la quantité d'alcali contenue dans une liqueur : c'est le cas des savonniers. Lorsque la caustification est faite, ils prennent le titre d'une *pipette* (50 centimètres cubes) de lessive et déduisent du degré trouvé le poids de la potasse par hectolitre. Pour que cette estimation soit vraie, il est évident qu'il faut tenir compte de la soude. L'emploi du natromètre est encore ici facilement applicable à sa détermination ; l'analyse n'exige pas plus de quinze minutes

Pour s'épargner la peine de faire une neutralisation, on peut se servir du liquide provenant de l'essai alcalimétrique ; il suffit, s'il a été sursaturé, d'y laisser tomber quelques gouttes de potasse ; puis on y ajoute un excès de sulfate de potasse en poudre fine ; on remue quelques instants et on filtre presque aussitôt, puisque dans cette opération la température ne peut pas s'éloigner beaucoup de celle de l'air. Après avoir formé le volume de 300 cc, on y plonge le natromètre; il indique directement en kilogram l'oxyde de sodium par hectolitre de lessive.

Il est facile de savoir, en consultant la table n° 1, combien de degrés alcalimétriques correspondent à la quantité de soude trouvée, et par suite la dose de potasse titrante.

Cette table n° 1, calquée sur celle de la notice alcalimétrique de M. Gay-Lussac, fait connaître, en épargnant tout calcul, le nombre de degrés alcalimétriques, la quantité de carbonate, de chlorure et de sulfate correspondant à chaque centième de soude. La table n° 2 indique simplement la dose de carbonate de potasse représentée par chaque degré de l'alcalimètre.

Quelques mots sur leur utilité et sur leur emploi ne seront sans doute pas superflus.

Lorsqu'en opérant sur 50 grammes d'alcali, dont le titre a été reconnu de 60[1] par exemple, on a trouvé 8 centièmes de soude, on peut désirer savoir combien cette quantité représente de chlorure, ou de sulfate, ou de carbonate; on le saura en jetant les yeux sur la table n° 1. En regard des 8 centièmes trouvés, on voit que ces 8 centièmes de soude font 12d,55 à l'alcalimètre et proviennent de 13,66 de carbonate de soude, ou de 15,01 de chlorure de sodium, ou de 18,25 de sulfate de soude. Ce qui indique que la matière essayée contient cette proportion de l'un ou l'autre de ces sels en 100 parties. Pour l'application

aux alcalis titrants, dès qu'on a appris que 8 centièmes de soude donnent $12^d,55$, en retranchant $12^d,5$ des 60^d trouvés, on a $47^d,5$ seulement dûs à la potasse. La 2e table montre que ces $47^d,5$ peuvent être produits par 66,99 de carbonate de potasse; en effet, 47 degrés représentent 66,29 de carbonate de potasse et les 5 dixièmes de degré 0,705. (Ce dernier chiffre se trouve en rendant 10 fois plus petit le nombre 7,05 qui représente 5 degrés alcalimétriques.) L'addition de 66, 29 et de 0,705 donne bien 66,995. Je m'appesantis à dessein sur ces détails, pour que l'on comprenne bien tout le parti qu'on peut tirer de ces tables, quoique les industriels ne tiennent pas compte ordinairement des fractions décimales.

Encore une dernière observation : Si l'on veut consulter les tables lorsque l'essai natrométrique a été pratiqué sur des lessives, sur 50 cent. cubes de liqueur, on doit auparavant multiplier par 10 la quantité de soude trouvée. Car le degré alcalimétrique se rapporte à 100 parties de matière, et l'essai n'a été fait que sur le dixième de la quantité à employer pour que le natromètre indique des centièmes. *Exemp:* une lessive titrant 99 donne directement 3,0 d'oxyde de sodium; je rends ce nombre 10 fois plus grand: en déplaçant la virgule il devient 30,0, et la table n° 1 m'apprend que $47^d,09$ sont fournis par la soude; en faisant la soustraction, on sait qu'il y a 51^d 91 dûs à la potasse.

Veut-on dans cet exemple arriver aux proportions des oxydes mélangés? Celle de la soude est connue directement, elle est de 30 grammes par litre ou de 3 kilog par hectolitre; la potasse est représentée par 52^d alcalimétriques. En effectuant les calculs ordonnés par M. Gay-Lussac pour l'appréciation de la potasse dans les lessives, $0,52^d \times 4,807 = 2,499$ d'oxyde de potassium par chaque vingtième de litre, ou 49,98 par litre ou 4 kilog. 998 par hectolitre

Est-ce à l'état de carbonate que l'on veut connaître le rapport des bases? Il n'est pas nécessaire de calculer préalablement la dose d'oxyde de potassium; il suffit de consulter les tables. Par la première on apprend que 3 k. d'oxyde de sodium réprésentent 5 k. 12 de carbonate de soude; par la seconde, que les 52 degrés alcalimétriques, dûs à la potasse, représentent 73,54 de carbonate de potasse par litre, ou 7 k. 35 par hectolitre.

TABLE N° 1.

Soude (oxyde de sodium) trouvée.		Degrés alcalimétriques du commerce.		Carbonate de soude sec.		Chlorure de sodium.		Sulfate de soude.
1	représente	1,57	ou	1,70	ou	1,87	ou	2,28
2		3,14		3,41		3,75		4,56
3		4,71		5,12		5,63		6,84
4		6,28		6,83		7,50		9,13
5		7,85		8,53		9,38		11,41
6		9,42		10,24		11,26		13,69
7		10,99		11,95		13,13		15,97
8		12,55		13,66		15,01		18,25
9		14,12		15,36		16,89		20,54
10		15,69		17,07		18,76		22,82
11		17,26		18,78		20,64		25,10
12		18,83		20,49		22,52		27,38
13		20,40		22,19		24,39		29,66
14		21,97		23,90		26,27		31,95
15		23,54		25,61		28,15		34,23
16		25,11		27,32		30,03		36,51
17		26,68		29,02		31,91		38,79
18		28,25		30,73		33,77		41,08
19		29,82		32,44		35,65		43,36
20		31,39		34,14		37,53		45,64
21		32,96		35,85		39,40		47,92
22		34,53		37,56		41,28		50,20
23		36,10		39,27		43,16		52,49
24		37,67		40,97		45,03		54,77
25		39,24		42,68		46,91		57,05
26		40,81		44,39		48,79		59,33
27		42,38		46,09		50,66		61,63

SUITE DE LA TABLE N° 1.

Soude (oxyde de sodium) trouvée.	Degrés alcalimétriques du commerce.		Carbonate de soude sec.		Chlorure de sodium.		Sulfate de soude.
28 représente	43,95	ou	47,80	ou	52,54	ou	63,90
29	45,52		49,51		54,42		66,18
30	47,09		51,22		56,29		68,46
31	48,65		52,92		58,17		70,74
32	50,22		54,63		60,05		73,02
33	51,79		56,34		61,92		75,31
34	53,36		58,05		63,80		77,59
35	54,93		59,75		65,67		79,87
36	56,50		61,46		67,55		82,15
37	58,07		63,17		69,43		84,44
38	59,64		64,88		71,30		86,72
39	61,21		66,58		73,18		89,00
40	62,78		68,29		75,06		91,28
41	64,35		70,00		76,93		93,56
42	65,92		71,70		78,81		95,85
43	67,49		73,41		80,69		98,13
44	69,06		75,12		82,56		100,41
45	70,63		76,83		84,44		
46	72,20		78,53		86,32		
47	73,77		80,24		88,19		
48	75,34		81,95		90,07		
49	76,91		83,66		91,95		
50	78,48		85,36		93,82		
51	80,05		87,07		95,70		
52	81,62		88,78		97,58		
53	83,19		90,49		99,45		
54	84,76		92,19				
55	86,33		93,90				
56	87,89		95,61				
57	89,46		97,31				
58	91,03		99,02				

TABLE N° 2.

Degré alcalimétrique.		Carbonate de potasse.	Degré alcalimétrique.		Carbonate de potasse.	Degré alcalimétrique.		Carbonate de potasse.
1	représ.	1,41	25	représ	35,26	49	représ.	69,11
2	—	2,82	26	—	36,67	50	—	70,52
3	—	4,23	27	—	38,08	51	—	71,93
4	—	5,64	28	—	39,49	52	—	73,34
5	—	7,05	29	—	40,90	53	—	74,75
6	—	8,46	30	—	42,31	54	—	76,16
7	—	9,87	31	—	43,72	55	—	77,57
8	—	11,28	32	—	45,13	56	—	78,98
9	—	12,69	33	—	46,54	57	—	80,39
10	—	14,10	34	—	47,95	58	—	81,80
11	—	15,51	35	—	49,36	59	—	83,21
12	—	16,92	36	—	50,77	60	—	84,62
13	—	18,83	37	—	52,18	61	—	86,03
14	—	19,74	38	—	53,59	62	—	87,44
15	—	21,15	39	—	55,00	63	—	88,85
16	—	22,56	40	—	56,41	64	—	90,26
17	—	23,97	41	—	57,82	65	—	91,67
18	—	25,38	42	—	59,23	66	—	93,08
19	—	26,79	43	—	60,65	67	—	94,49
20	—	28,21	44	—	62,06	68	—	95,90
21	—	29,62	45	—	63.47	69	—	97,31
22	—	31 03	46	—	64,88	70	—	98,73
23	—	32,44	47	—	66,29	71	—	100,13
24	—	33,85	48	—	67,70			

Après avoir fait l'exposition de la méthode, il est bon de mettre sous les yeux ce qu'elle promet. J'ai pris parmi mes expériences un type de chaque genre, et j'ai réuni dans un tableau les chiffres obtenus par des analyses faites à diverses températures en décomposant le chlorure, et sans le décomposer.

La première colonne marque en regard de chaque résultat la quantité de soude contenue soit qu'on l'ait ajoutée, soit qu'on l'ait déterminée par le perchlorate de baryte. Dans ces essais on a tenu compte des fractions de degré sur l'échelle, et on a toujours formé une deuxième fois le volume de 300 c.c. en lavant le dépôt et le filtre avec une solution saturée de sulfate de potasse.

TABLEAU COMPARATIF

DES RÉSULTATS ANALYTIQUES FOURNIS PAR LES DEUX PROCÉDÉS.

	SOUDE contenue en 100 parties.	SOUDE TROUVÉE en décomposant le chlorure. — 1er procédé.	sans élimination du chlorure. — 2e procédé.
Potasse de Toscane prise à Paris......	* 1,57	1,55	1,25
La même analysée une 2e fois.	»	1,55	1,50
— perlasse	indéterm.	0,5	0,5
— d'Amérique................	* 4,6	4,0	4,1
Salin de mélasses incinérées.........	* 14,16	14,75	indéterm.
Potasse de betteraves prise à Cambrai..	indéterm.	14,85	12,70 (1)
La même analysée une 2e fois.	»	14,7	12,75
Potasse de betteraves purifiée des sels neutres et de la soude en fabrique..	indéterm.	5,25	5,25
La même analysée en 35 minutes.	»	»	5,25
Potasse factice titrant 57°...........	»	49,0	49,8
La même analysée une 2e fois...	»	»	50,2
50 c. cubes de solution de cette potasse ayant servi à l'essai alcalimétrique..	»	»	4,9
50 p. °/₀ de carbonate de soude sec...	29,28	inutile.	28,8
— — ...	»	»	29,3
— — ...	»	»	28,5
100 de sulfate de soude.............	43,8	»	44,0
— — ...	»	»	43,8
Chlorure de potassium pur...........	0	0	»

* Déterminée par le perchlorate de baryte.

(1) On sait que les potasses brutes de betteraves contiennent 20 à 22 p. °/₀ de chlorure dont la présence explique cette différence de résultat.

Ces chiffres parlent d'eux-mêmes ; ils montrent la valeur de chacun de ces modes d'analyse, et prouvent que la méthode pourrait s'appliquer, aussi avec succès, à la détermination de l'oxyde de sodium dans les soudes du commerce.

On objectera, peut-être, que la soude reconnue par le *natromètre* ne provient pas toujours du carbonate, qu'elle peut tout aussi bien avoir été introduite dans la potasse à l'état de sulfate ou de chlorure. Au lieu de regarder cette propriété comme un défaut, qu'il eût été facile de corriger toutefois, je la considère comme une heureuse circonstance, puisque l'instrument suffit pour dévoiler toutes les fraudes possibles par les sels de soude. Celle par le carbonate doit être, du reste, la plus fréquemment usitée par les spéculateurs adroits ; les sels neutres diminueraient le prix des potasses lorsqu'on les achète au degré, il n'y aurait sans doute pas compensation par l'augmentation du poids. En outre, il est une considération qu'il ne faut pas perdre de vue et qui une fois admise détruit cette objection : c'est que, quelle que soit la forme sous laquelle la soude est ajoutée, de chlorure ou de sulfate, en vertu de doubles décompositions elle apparaît toujours comme alcali titrant dès que la potasse est dissoute, et transforme une quantité proportionnelle de carbonate de potasse en sel d'une valeur moindre. Conséquemment, l'effet produit étant le même, il importe peu de savoir pans quelle combinaison elle était primitivement engagée.

Je ne terminerai pas sans faire observer qu'avant d'attaquer la moralité d'un négociant dont les produits auront été reconnus souillés de soude, on devra bien se rappeler que toutes les potasses en contiennent et que certaines variétés indigènes en renferment jusqu'à 14 pour 100. La fraude n'est évidente que lorsque la proportion de soude trouvée est supérieure à celle que

l'on rencontre normalement dans l'espèce de potasse mise en expérience.

Puissé-je être assez heureux, en publiant cette notice, pour mériter en même temps l'approbation des savants appelés à la juger et les suffrages des négociants consciencieux auxquels le procédé que je propose peut être utile ! Si je les obtiens, il ne faudra plus que demander aux consommateurs, d'user des moyens faciles qu'on leur procure, pour voir bientôt le commerce des potasses dégagé des manœuvres frauduleuses auxquelles il était livré sans défense.

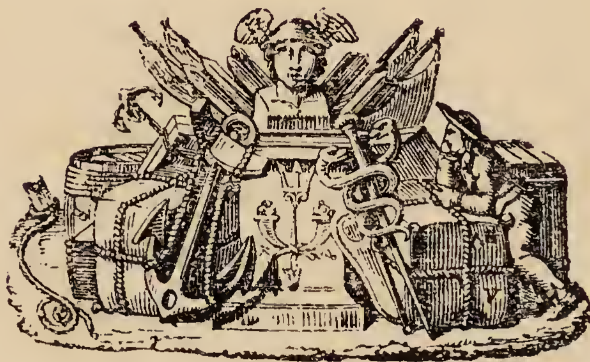


TABLE DES MATIÈRES.

50c

